



Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur

Olivier Debono

► To cite this version:

Olivier Debono. Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2011. Français. NNT : 2011EMNA0005 . tel-00708804

HAL Id: tel-00708804

<https://theses.hal.science/tel-00708804>

Submitted on 15 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Olivier Debono

**ECOLE DOCTORALE : Sciences Pour l'Ingénieur,
Géosciences, Architecture (SPIGA)
THESE N° 2011EMNA0005**

*Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Ecole des Mines
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans
Discipline **Génie des Procédés***

Soutenue le 15 décembre 2011

**Oxydation photocatalytique
de composés organiques
volatils et suivi de leurs
intermédiaires
réactionnels : étude en
réacteurs statique et
dynamique à des
concentrations typiques de
l'air intérieur**

DIRECTEUR DE THESE :

Le Coq Laurence, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

CO DIRECTEUR DE THESE :

Locoge Nadine, Professeur, Ecole des Mines de Douai

CO-ENCADRANTS DE THESE :

Thévenet Frédéric, Maître-assistant, Ecole des Mines de Douai

Héquet Valérie, Maître-assistant HDR, Ecole des Mines de Nantes

RAPPORTEURS DE THESE :

Lacombe Sylvie, Directeur de recherche CNRS, UPPA, Pau

Doussin Jean-François, Professeur, LISA, Créteil

MEMBRES DU JURY :

Gonthier Yves, Professeur, Université de Savoie, Chambéry

Pruvost Jérémie, Professeur, Université de Nantes

INVITE :

Raillard Cécile, Maître de conférence, Université de Nantes

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu mes directrices de thèse **Nadine Locoge** et **Laurence Le Coq** et mes encadrants **Frédéric Thévenet**, **Valérie Héquet** et **Cécile Raillard**. Tout au long de ces trois années, ils ont su orienter mes recherches aux bons moments et me soutenir pour que j'avance dans les meilleures conditions.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse **Sylvie Lacombe** et **Jean-François Doussin** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : **Yves Gonthier** et **Jérémy Pruvost**.

Les deux laboratoires Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai et Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes sont des cadres privilégiés pour effectuer une thèse. Je remercie pour cela tout leur personnel. Je suis notamment très reconnaissant envers **Isabelle Fronval**, **Laurence Depelchin** et **Thierry Leonardis** pour m'avoir apporté leur expertise technique en matière d'analyse de l'air et pour leur bonne humeur, lors de la première moitié de ma thèse à Douai. Je remercie également tous les techniciens de Nantes pour leur aide précieuse : **Eric Chevrel**, **François-Xavier Blanchet**, **Thomas Bergantz**, **Yvan Gouriou**...

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues du personnel administratif des deux laboratoires : **Marie-Laure Lefèbvre**, **Dominique Briand**, **Véronique Fréjek** et **Magali Walerowicz**.

J'adresse également des remerciements à mes sœurs et mes parents, dont le soutien n'a pas fléchi depuis de longues années et particulièrement durant ces trois dernières années.

Enfin, j'ai une pensée émue pour tous les étudiants avec qui j'ai partagé un bureau, un thé, un repas, un appareil d'analyse, une soirée ou un voyage pendant ces trois années : **Trinh**, **Joëlle**, **Audrey**, **Vanessa**, **Ernesto**, **Stéphane**, **Luisa**, **Gwen**, **Cristiano**, **Kévin**, **Marie**, **Anaïs**, **Florent**, **Mario**, **Imen**, **Esperance**, **Frédéric**, **Stéphanie**, **Alodie**, **Youness**, **Carolina**, **Laura** ...

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Etude bibliographique

I.A	Introduction.....	7
I.B	Air intérieur : pollution et COV.....	7
I.B.1	Hiérarchisation des polluants de l'air intérieur.....	7
I.B.2	Valeurs Guides de Qualité de l'Air Intérieur	10
I.B.3	Etat des lieux de la qualité de l'air intérieur.....	11
I.C	La photocatalyse : principe et applications.....	14
I.C.1	Introduction et généralités	14
I.C.2	Photocatalyse hétérogène sur dioxyde de titane (TiO ₂).....	16
I.C.3	Domaines d'application de la photocatalyse	18
I.C.4	La photocatalyse appliquée au traitement de l'air intérieur et les sous-produits générés	19
I.D	Positionnement et objectifs de la thèse.....	20
I.E	Etat de l'art des mécanismes de dégradation photocatalytique des COV modèles	21
I.E.1	Oxydation photocatalytique du toluène : étude bibliographique.....	21
I.E.1.a	Introduction	21
I.E.1.b	Intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène	22
I.E.1.c	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du toluène	24
I.E.1.d	Désactivation du photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique du toluène ..	27
I.E.1.e	Influence de l'humidité sur l'oxydation photocatalytique du toluène	28
I.E.1.f	Techniques analytiques pour l'étude de l'oxydation photocatalytique du toluène.....	29
I.E.1.g	Conclusion	31
I.E.2	Oxydation photocatalytique du n-décane : étude bibliographique	31
I.E.2.a	Introduction	31
I.E.2.b	Intermédiaires réactionnels de l'oxydation photocatalytique du n-décane.....	32
I.E.2.c	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du n-décane	32
I.E.2.d	Conclusion	34
I.E.3	Oxydation photocatalytique du trichloréthylène : étude bibliographique	34
I.E.3.a	Introduction	34
I.E.3.b	Photolyse du trichloréthylène	35
I.E.3.c	Cinétique de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène.....	36
I.E.3.d	Dispositifs analytiques nécessaires aux expériences sur l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène.....	37
I.E.3.e	Intermédiaires de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène	39
I.E.3.f	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène.....	41
I.E.3.g	Conclusion	44
I.F	Conclusion sur l'étude bibliographique.....	44
	Figures du chapitre I.....	46
	Tableaux du chapitre I	46
	Références du chapitre I	48

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux

II.A	Présentation générale des dispositifs expérimentaux	59
II.B	Réacteur statique et dispositif expérimental associé	60
II.B.1	Banc de génération de COV dédié au réacteur statique.....	60
II.B.1.a	Principe de fonctionnement du banc de génération de COV	60
II.B.1.b	Validation du banc de génération de COV avec le toluène.....	62
II.B.2	Réacteur statique.....	63
II.B.2.a	Présentation du réacteur statique.....	63
II.B.2.b	Caractérisation de l'irradiation du réacteur statique	65
II.B.2.c	Étanchéité du réacteur statique.....	68
II.B.3	Méthodes analytiques associées au réacteur statique.....	69
II.B.3.a	Introduction aux méthodes analytiques	69
II.B.3.b	Méthode « screening »	70
II.B.3.b.1	Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS	70
II.B.3.b.2	Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FIS/MS.....	73
II.B.3.b.3	Étalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS.....	79
II.B.3.c	Analyse du formaldéhyde	81
II.B.3.c.1	Introduction à l'analyse du formaldéhyde	81
II.B.3.c.2	Dérivation par la 2,4-dinitrophénylhydrazine et analyse par HPLC/UV.....	82
II.B.3.c.3	Dérivation par la pentafluorophénylhydrazine et analyse par GC	83
II.B.3.c.4	Comparaison des méthodes DNPH/HPLC et PFPH/GC.....	85
II.B.3.d	Analyse du phosgène	87
II.B.3.e	Analyse de CO et de CO ₂	89
II.B.4	Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique	90
II.C	Réacteur dynamique et dispositif expérimental associé	90
II.C.1	Techniques de génération des COV	91
II.C.1.a	La génération par ampoule sous vide	91
II.C.1.b	La génération par pression de vapeur saturante.....	91
II.C.2	Réacteur dynamique.....	92
II.C.2.a	Description du réacteur dynamique	92
II.C.2.b	Nature du média photocatalytique	93
II.C.2.c	Étanchéité du réacteur dynamique.....	94
II.C.2.d	Adsorption sur le filtre	95
II.C.3	Méthodes analytiques associées au réacteur dynamique.....	97
II.C.3.a	Introduction aux méthodes d'analyse	97
II.C.3.b	Préleveur	97
II.C.3.c	Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS	98
II.C.3.d	Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FID/MS...	99
II.C.3.e	Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS associé au réacteur dynamique.....	100
II.C.3.f	Étalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS.....	101
II.C.3.g	Analyse du formaldéhyde par la méthode HPLC/DNPH	102
II.C.3.g.1	Introduction à la méthode DNPH/HPLC développée et description du système HPLC/UV associé	102
II.C.3.g.2	Étalonnage d'aldéhydes par la méthode d'analyse DNPH/HPLC	103
II.C.4	Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique	104
II.D	Conclusion	105
	Figures du chapitre II	107
	Tableaux du chapitre II	108
	Références du chapitre II	109

Chapitre III

Dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb

III.A	Introduction.....	113
III.B	Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique.....	114
III.B.1	Etude de l'élimination du toluène en réacteur statique.....	114
III.B.1.a	Considérations préliminaires sur l'effet du toluène adsorbé sur TiO ₂	114
III.B.1.b	Etude des profils de disparition du toluène en réacteur statique	115
III.B.1.c	Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur statique.....	116
III.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du toluène sous air humide et en réacteur statique	120
III.B.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en air humide et en réacteur statique	120
III.B.2.b	Discussion sur le mécanisme réactionnel de dégradation du toluène à l'échelle de la ppb	122
III.B.3	Influence de la concentration initiale en toluène sur les intermédiaires réactionnels sous air humide en réacteur statique.....	125
III.B.4	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur statique	127
III.B.5	Etude de la minéralisation de 800 ppb de toluène en réacteur statique	129
III.B.5.a	Etude des profils de formation de CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique.....	129
III.B.5.b	Vitesse de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique	131
III.B.5.c	Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique	132
III.B.6	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en air humide et en réacteur statique	133
III.B.7	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique	136
III.C	Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique.....	138
III.C.1	Etude de l'élimination du toluène en réacteur dynamique.....	138
III.C.1.a	Etude des profils de disparition du toluène en réacteur dynamique	138
III.C.1.b	Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur dynamique.....	139
III.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique	141
III.C.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique.....	141
III.C.2.b	Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique et en réacteur statique.....	142
III.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique	144
III.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb	145
	Figures du chapitre III.....	148
	Tableaux du chapitre III.....	149
	Références du chapitre III	150

Chapitre IV

Dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb

IV.A	Introduction.....	155
IV.B	Dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique	156
IV.B.1	Etude de l'élimination du décane en réacteur statique.....	156
IV.B.1.a	Etude des profils de disparition du décane en réacteur statique	156
IV.B.1.b	Etude cinétique de la disparition du décane en réacteur statique	158
IV.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique	161

IV.B.2.a	Profils temporels des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique.....	161
IV.B.2.b	Détermination d'un mécanisme réactionnel pour l'oxydation photocatalytique du décane	163
IV.B.3	Influence de la concentration initiale en décane sur les intermédiaires réactionnels sous air humide et en réacteur statique.....	169
IV.B.4	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du décane en réacteur statique	170
IV.B.5	Etude de la minéralisation de 800 ppb de décane en réacteur statique	173
IV.B.5.a	Etude des profils de formation de CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique.....	173
IV.B.5.b	Vitesse de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique	174
IV.B.5.c	Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique	175
IV.B.6	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en air humide et en réacteur statique	177
IV.B.7	Conclusion	180
IV.C	Dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique	181
IV.C.1	Etude de l'élimination du décane en réacteur dynamique.....	181
IV.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du décane en réacteur dynamique	183
IV.C.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en réacteur dynamique.....	183
IV.C.2.b	Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels entre réacteur statique et réacteur dynamique.....	186
IV.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique	188
IV.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb.....	189
	Figures du chapitre IV	192
	Tableaux du chapitre IV.....	194
	Références du chapitre IV	195

Chapitre V

Dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb

V.A	Introduction.....	201
V.B	Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique.....	202
V.B.1	Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur statique	202
V.B.1.a	Etude des profils de disparition du trichloréthylène en réacteur statique	202
V.B.1.b	Etude cinétique de la disparition du trichloréthylène en réacteur statique	204
V.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique.....	206
V.B.2.a	Nature et profils temporels des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique.....	206
V.B.2.b	Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène.....	209
V.B.3	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique	212
V.B.4	Etude de la minéralisation de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	213
V.B.4.a	Etude du profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	214
V.B.4.b	Etude des profils de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	215
V.B.4.c	Etude de la minéralisation du trichloréthylène en CO et CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	216
V.B.4.d	Profil de formation de HCl au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	217

V.B.5	Bilans matière de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique	218
V.B.5.a	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique	218
V.B.5.b	Bilan chlore de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique	221
V.B.6	Conclusion	222
V.C	Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique	223
V.C.1	Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur dynamique	223
V.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en condition dynamique ..	225
V.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique	227
V.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb	227
	Figures du chapitre V	230
	Références du chapitre V	232

Chapitre VI

Dégradation photocatalytique des 3 COV modèles en mélange à l'échelle de la ppb

VI.A	Introduction.....	237
VI.B	Dégradation photocatalytique des 3 COV modèles en mélange en réacteur statique .	238
VI.B.1	Etude de l'élimination des COV modèles en mélange en réacteur statique	238
VI.B.1.a	Etude des profils de disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique	238
VI.B.1.b	Etude cinétique de la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à faible concentration.....	242
VI.B.1.c	Discussion sur la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à concentration élevée	246
VI.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique	247
VI.B.2.a	Nature des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique	247
VI.B.2.b	Profils de formation des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique	248
VI.B.2.c	Influence de la concentration initiale sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique	252
VI.B.2.d	Influence de l'humidité relative sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur statique	254
VI.B.3	Formation de CO et CO ₂ durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique	256
VI.B.4	Bilan carbone de l'oxydation photocatalytique des COV modèles en mélange en air humide et en réacteur statique	258
VI.B.5	Conclusion	260
VI.C	Dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	262
VI.C.1	Elimination des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	262
VI.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	263
VI.C.3	Influence du débit d'air sur le mécanisme de dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	267
VI.C.3.a	Influence du débit d'air sur la dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	267
VI.C.3.b	Influence du débit d'air sur les intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	268

VI.C.4	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique	270
VI.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange à l'échelle de la ppb.....	271
VI.E	Conséquences et application en traitement de l'air	272
	Figures du chapitre VI	275
	Tableaux du chapitre VI.....	277
	Références du chapitre VI.....	278
	Conclusion générale.....	281
	Valorisation du travail de thèse à travers articles et communications.....	287

Introduction générale

Aujourd'hui, les populations sont sensibilisées à la pollution de l'air. La pollution de l'air extérieur par le trafic automobile et l'industrie est souvent mise en avant du fait de sa responsabilité dans la formation d'ozone troposphérique ou dans l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Cependant, l'air intérieur est également touché par une pollution. Et cette pollution de l'air intérieur est une problématique importante, au même titre que la pollution de l'air extérieur, étant donné que les hommes passent 85 % de leur vie dans des environnements intérieurs. La pollution de l'air intérieur est ainsi responsable de problèmes sanitaires tels que des allergies et des maladies chroniques plus ou moins graves. De même, elle peut engendrer le Syndrome du Bâtiment Malsain (SBS pour Sick Building Syndrome) qui se traduit par la peau sèche et des problèmes respiratoires. La pollution de l'air intérieur est provoquée en grande partie par la présence de Composés Organiques Volatils (COV) dans l'air. Ces composés sont des substances d'intérêt dans le domaine de la qualité de l'air intérieur pour trois raisons :

(i) Les COV peuvent s'avérer nocifs voire toxiques pour l'homme. Certains sont même cancérogènes, reprotoxiques et/ou mutagènes (COV classés CMR).

(ii) Non seulement les COV peuvent être toxiques mais, étant donné la multitude des sources, ils présentent une très grande diversité dans l'air ; certains auteurs en ont dénombrés plus de 200 dans l'air intérieur. Leurs effets se conjuguent, on parle alors d'effet « cocktail ».

(iii) Les COV sont plus concentrés dans l'air intérieur que dans l'air extérieur, en raison des nombreuses sources d'émission telles que le mobilier, les peintures, les huiles de cuisson, les produits de nettoyage, etc.

Depuis 10 ans, la lutte contre la pollution de l'air intérieur s'organise. En France, dans le cadre du Plan National Santé-Environnement (PNSE), une liste hiérarchisée des substances prioritaires a été élaborée et a été le point de départ de la détermination de Valeurs Guides de Qualité d'Air Intérieur (VGAI)¹. Dans ce cadre, des campagnes de mesure sont également organisées afin de mieux connaître les sources et l'état de la qualité de l'air intérieur. De plus, les pouvoirs publics mènent des actions pour diminuer l'exposition de la population aux COV. En 2011, afin de réduire les polluants à la source, l'obligation a été donnée par le Décret n° 2011-321 et l'Arrêté du 19 avril 2011 d'apposer un étiquetage relatif aux émissions de polluants volatils sur les produits de construction et de décoration. Le Grenelle de l'Environnement et le deuxième PNSE (2009-14) ont également préconisé la limitation de l'émission de certains composés cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction dans les matériaux de construction. Des conseils sur le comportement individuel pour limiter la pollution de l'air intérieur sont également prodigués par les organismes tels que l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI). Il est ainsi recommandé, par exemple, d'aérer les logements 10 minutes par jour, même l'hiver, et d'aérer plus souvent lors d'activités ponctuelles telles que la cuisine.

D'autre part, des systèmes de traitement et de renouvellement de l'air intérieur ont été développés depuis une dizaine d'années. Les systèmes de traitement peuvent reposer sur différentes techniques :

¹ Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI). Disponible sur <http://www.oqai.fr/obsairint.aspx> (consulté le 05/11/2011)

- Le piégeage sur un matériau adsorbant : les COV sont transférés sur un matériau sans être transformés. Cette technique peut s'avérer très efficace pour certains composés mais moins pour d'autres comme les composés très volatils. De plus, le matériau a une durée de vie et doit être soit remplacé soit retraité après une certaine période d'utilisation. Cela engendre des coûts supplémentaires et/ou la production de déchets, qu'il est ensuite nécessaire de retraiter. Il est difficile d'évaluer la durée de vie du matériau, ce qui signifie que l'efficacité du matériau au cours du temps n'est pas non plus garantie.
- Le traitement par plasma : les COV sont oxydés par le biais d'un plasma froid produit par une tension très élevée entre deux électrodes. Cette technique est efficace mais elle peut aboutir à la production d'ozone et à la formation de sous-produits toxiques.
- La catalyse thermique : les COV sont détruits par l'action simultanée d'un catalyseur et d'une température supérieure à 300 °C. Cette technique est efficace mais elle a un coût élevé et le catalyseur présente l'inconvénient, comme l'adsorbant, d'avoir une durée de vie relativement limitée en fonction des conditions de travail.
- Le traitement photocatalytique : les COV sont oxydés à température ambiante et sous pression atmosphérique par le biais d'un catalyseur activé par un rayonnement lumineux. Le coût de cette technique reste limité. Cependant, les réactions de dégradation des COV étant complexes, cette technique peut conduire à la formation de sous-produits d'oxydation pouvant s'avérer plus toxiques que les COV initiaux.

Ce travail de thèse porte précisément sur l'étude des sous-produits toxiques formés au cours du traitement photocatalytique de l'air intérieur. Ces sous-produits sont détectés par de nombreuses équipes de chercheurs. Cependant, l'immense majorité des expériences sont réalisées avec des concentrations très élevées, supérieures à la partie par million (ppm), alors que les concentrations des COV les plus élevées dans l'air intérieur dépassent rarement 100 parties par billion (ppb). Ce travail de thèse a donc pour but de se rapprocher le plus possible des concentrations typiques de l'air intérieur. Deux types d'objectifs peuvent être définis : d'une part, un objectif applicatif, d'autre part, des objectifs scientifiques :

Objectif applicatif : évaluer les quantités de sous-produits formés lors du traitement de l'air intérieur par photocatalyse hétérogène afin d'émettre un avis sur l'efficacité d'une telle technique dans des conditions de fonctionnement les plus proches possible de l'air intérieur en termes de (i) niveaux de concentration, (ii) diversité de COV, (iii) humidité relative. L'objectif est également de donner des préconisations sur les stratégies de gestion du système photocatalytique en réseau de ventilation ou en système local.

Objectifs scientifiques :

- Développer une méthode d'analyse permettant la mesure de quantités très faibles de COV car les intermédiaires réactionnels peuvent être formés à des concentrations particulièrement faibles.
- Suivre la cinétique de dégradation de COV modèles à l'échelle de la ppb.
- Identifier et quantifier les intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation de ces COV modèles à l'échelle de la ppb.

- Suivre les concentrations de CO et CO₂ afin de quantifier la minéralisation des COV, qui est un indicateur de l'efficacité du traitement.
- Etudier l'influence sur la cinétique de dégradation et sur la formation des intermédiaires réactionnels de la concentration initiale, de l'humidité relative de l'air, de la nature du COV modèle, du mélange de COV, des caractéristiques du réacteur photocatalytique et du débit d'air.

Cette thèse est financée par l'Institut Carnot et est issue de la collaboration entre le département « Chimie et Environnement » de l'Ecole des Mines de Douai et le département « Systèmes Energétiques et Environnement » de l'Ecole des Mines de Nantes, UMR CNRS 6144 GEPEA. La thèse s'est déroulée en deux parties.

La première partie de la thèse a été effectuée à l'Ecole des Mines de Douai et était orientée vers une approche cinétique. Elle a porté sur : (i) la mise au point de méthodes analytiques adaptées à l'étude des réactions photocatalytiques à l'échelle de la ppb ; (ii) le suivi de la cinétique de dégradation des molécules modèles retenues à la ppb dans un réacteur statique de 120 L. Une attention particulière a été portée sur les intermédiaires réactionnels, les espèces minéralisées et leurs mécanismes de formation ainsi que sur l'influence de l'humidité relative et de la concentration sur la cinétique de dégradation des COV modèles et sur la formation des intermédiaires réactionnels et des espèces minéralisées.

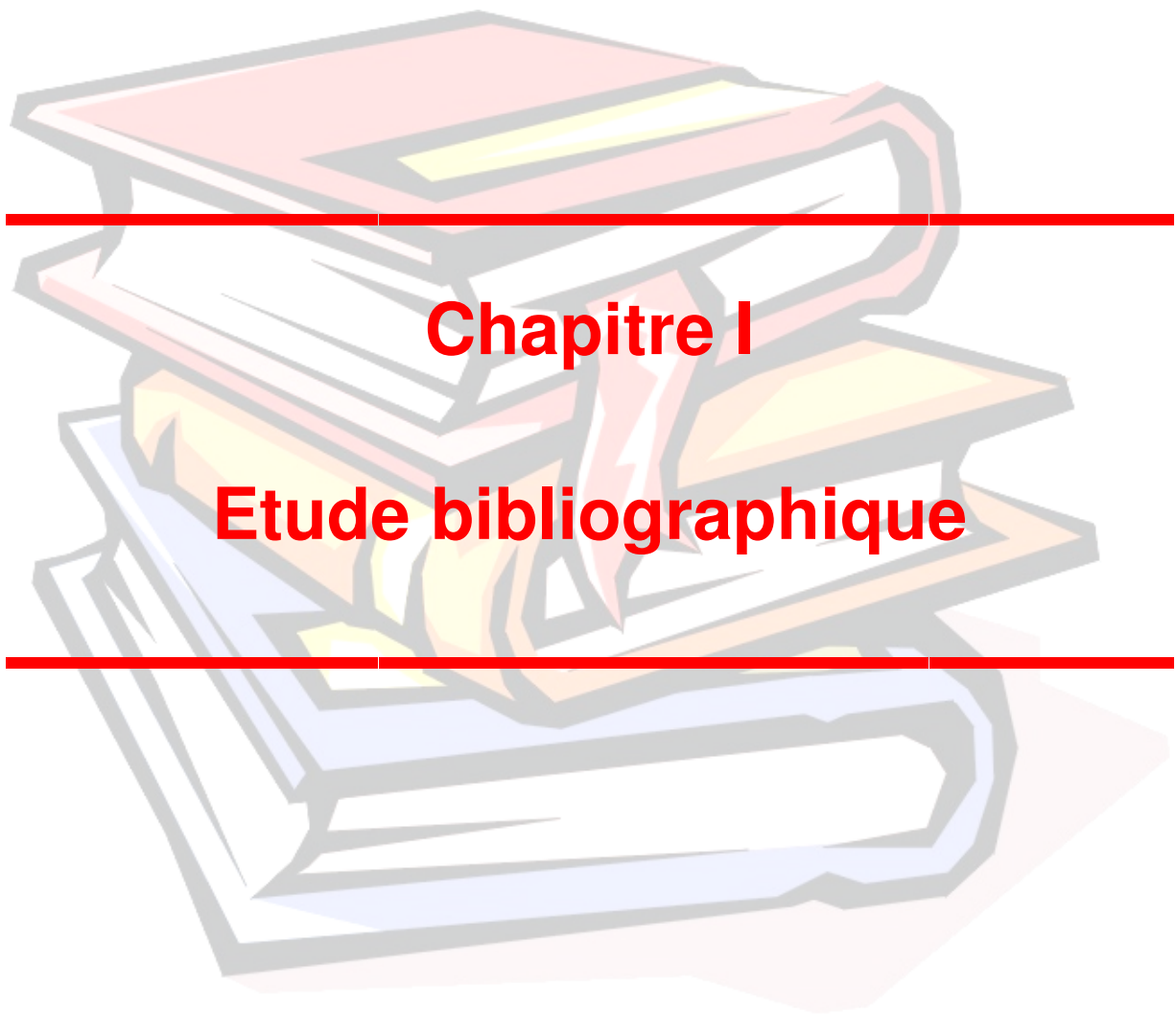
La seconde partie de la thèse s'est déroulée au laboratoire GEPEA, à l'Ecole des Mines de Nantes. L'approche expérimentale était orientée génie des procédés et consistait en l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur les performances du procédé photocatalytique (cinétiques de dégradation, sous-produits réactionnels). L'étude des dégradations photocatalytiques a de nouveau été réalisée à l'échelle de la ppb mais dans un réacteur dynamique multi-pass qui reproduit à l'échelle d'un réacteur de 420 L les échanges d'air entre une pièce et un conduit de ventilation. Les résultats obtenus avec ce réacteur dynamique multi-pass plus proche de la réalité ont été confrontés aux études cinétiques préalables réalisées en réacteur statique. L'étude en réacteur dynamique multi-pass a également permis d'étudier l'influence du débit d'air sur les mécanismes de dégradation des COV modèles.

Ce manuscrit de thèse comporte un premier chapitre qui consiste en une étude bibliographique. La hiérarchisation des polluants de l'air intérieur y est expliquée et montre l'intérêt du traitement de l'air intérieur. Ensuite, le principe et les applications de la photocatalyse hétérogène sur TiO₂ sont présentés. Ces éléments permettent, au sein de ce chapitre, de justifier le choix des COV modèles. La fin de ce premier chapitre du manuscrit porte sur l'état de l'art de la dégradation photocatalytique des COV sélectionnés.

Le second chapitre présente les dispositifs expérimentaux développés à l'Ecole des Mines de Douai et à l'Ecole des Mines de Nantes et permettant de travailler à des concentrations de l'ordre de la ppb.

Les quatre chapitres suivants décrivent les résultats obtenus pour les 3 COV modèles et pour le mélange de COV modèle. Chacun de ces chapitres comporte deux parties : (i) sur les résultats en réacteur statique et (ii) ceux en réacteur dynamique.

Ce manuscrit de thèse se termine sur un bilan et des perspectives sur la poursuite d'études scientifiques dans le domaine du traitement de l'air intérieur par photocatalyse.



Chapitre I

Etude bibliographique

Table des matières

I.A	Introduction.....	7
I.B	Air intérieur : pollution et COV	7
I.B.1	Hiérarchisation des polluants de l'air intérieur.....	7
I.B.2	Valeurs Guides de Qualité de l'Air Intérieur.....	10
I.B.3	Etat des lieux de la qualité de l'air intérieur	11
I.C	La photocatalyse : principe et applications.....	14
I.C.1	Introduction et généralités	14
I.C.2	Photocatalyse hétérogène sur dioxyde de titane (TiO ₂)	16
I.C.3	Domaines d'application de la photocatalyse	18
I.C.4	La photocatalyse appliquée au traitement de l'air intérieur et les sous-produits générés.....	19
I.D	Positionnement et objectifs de la thèse	20
I.E	Etat de l'art des mécanismes de dégradation photocatalytique des COV modèles.....	21
I.E.1	Oxydation photocatalytique du toluène : étude bibliographique	21
I.E.1.a	Introduction	21
I.E.1.b	Intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène	22
I.E.1.c	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du toluène	24
I.E.1.d	Désactivation du photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique du toluène.....	27
I.E.1.e	Influence de l'humidité sur l'oxydation photocatalytique du toluène	28
I.E.1.f	Techniques analytiques pour l'étude de l'oxydation photocatalytique du toluène.....	29
I.E.1.g	Conclusion.....	31
I.E.2	Oxydation photocatalytique du n-décane : étude bibliographique.....	31
I.E.2.a	Introduction	31
I.E.2.b	Intermédiaires réactionnels de l'oxydation photocatalytique du n-décane.....	32
I.E.2.c	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du n-décane.....	32
I.E.2.d	Conclusion.....	34
I.E.3	Oxydation photocatalytique du trichloréthylène : étude bibliographique	34
I.E.3.a	Introduction	34
I.E.3.b	Photolyse du trichloréthylène	35
I.E.3.c	Cinétique de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène	36
I.E.3.d	Dispositifs analytiques nécessaires aux expériences sur l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène.....	37
I.E.3.e	Intermédiaires de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène	39
I.E.3.f	Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène	41
I.E.3.g	Conclusion.....	44
I.F	Conclusion sur l'étude bibliographique	44

I.A Introduction

L'objectif de ce chapitre est triple. Il s'agit dans un premier temps d'établir un état de l'art des études antérieures traitant de la qualité de l'air intérieur. Dans un second temps, les principes physico-chimiques sur lesquels reposent la photocatalyse et les applications possibles pour cette technique sont présentés. A la fin de cette deuxième partie, le choix des trois COV modèles est justifié. Dans un troisième temps, les dégradations de ces trois COV seront plus spécifiquement détaillées.

I.B Air intérieur : pollution et COV

I.B.1 Hiérarchisation des polluants de l'air intérieur

En France, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), instance instaurée par les pouvoirs publics français, a élaboré en 2002 une hiérarchisation des principaux polluants connus en vue de surveiller leurs concentrations dans les environnements intérieurs [1]. Cette hiérarchisation est fondée sur la toxicité aiguë et chronique et la fréquence de présence dans l'air intérieur des substances. Chacun de ces trois critères sont adjoints d'un indice. Ces indices sont additionnés pour obtenir l'Indice de Hiérarchisation (IH). Plus l'indice attribué à un polluant est élevé, plus la surveillance de ce composé est prioritaire. Par ce biais, les substances sont regroupées dans cinq Groupes de Hiérarchisation (GH) :

- | | |
|---------------------------------------------|------------|
| ➤ les substances « hautement prioritaires » | (Groupe A) |
| ➤ les substances « très prioritaires » | (Groupe B) |
| ➤ les substances « prioritaires » | (Groupe C) |
| ➤ les substances « non prioritaires » | (Groupe D) |
| ➤ les substances « inclassables » | (Groupe I) |

Une première liste de 70 substances hiérarchisées a été établie en 2002 et a été complétée en 2005 puis en 2010, entre autres par l'ajout de nouvelles substances et de nouvelles classifications spécifiques aux écoles et aux bureaux [1-4]. En 2010, le nombre de substances et de mélanges de substances sélectionnées pour être hiérarchisées a ainsi atteint 1026 mais seuls 359 sont classés, le reste des substances et mélanges de substances faisant partie du groupe des inclassables. Une partie de la liste des substances hiérarchisées est donnée dans le Tableau 1. Ce tableau regroupe l'IH, le GH, le niveau de connaissance des Valeurs Toxiques de Référence (VTR) et la fréquence de détection de chaque composé.

Le même type de classement a été effectué à l'échelle européenne sous la forme du projet INDEX (« Critical Appraisal of the Setting and Implementation on Indoor Exposure Limits in Europe Union ») [5]. Ces classements des COV ont permis aux pouvoirs publics de viser en priorité certains polluants classés comme prioritaires. Pour évaluer les risques sanitaires, des seuils de concentrations dangereuses ont ainsi été déterminés.

Substance	IH	GH ⁽¹⁾	Informations disponibles			
			VTR aiguë ⁽²⁾	VTR chronique ⁽²⁾	Exposition ⁽³⁾	Fréquence ⁽⁴⁾
Formaldéhyde	19	A	+	+	+	+++++
Benzène	17	A	+	+	+	+++++
Acétaldéhyde	16	A	+	+	+	+++++
Dichlorvos	16	A	+	+	+	++++
Particules (PM10)	16	A	+	+	-	+++++
Radon	16	A	0	+	-	+++++
DeHP	15	A	0	+	-	+++++
Allergènes de chien	13	B	+	+	+	++
NO ₂	13	B	+	+	-	+++++
Allergènes d'acariens	12	B	+	+	+	+++
Toluène	12	B	+	+	+	+++++
Trichloréthylène	12	B	+	+	+	+++
Dieldrine	11	B	0	+	+	+
Plomb	11	B	0	+	-	?
SCCP	11	B	0	+	-	+++++
Tétrachloroéthylène	11	B	+	+	+	+++++
Aldrine	10	B	+	+	+	+
Allergènes de chat	10	B	+	+	+	+
CO	10	B	+	0	+	+++++
BBP	9	C	0	+	-	+++++
Heptachlore époxyde	9	C	0	+	+	+
HexaBDE	9	C	0	0	-	+++++
Lindane	9	C	+	+	+	++++
TétraBDE	9	C	0	0	-	+++++
Xylènes	9	C	+	+	+	+++++
1,2,4-triméthylbenzène	8	C	0	0	+	+++++
1,4-dichlorobenzène	8	C	+	+	+	+++
Alpha-HCH	8	C	0	+	+	+
Alpha-pinène	8	C	0	0	+	+++++
Amiante	8	C	0	+	?	?
décaBDE	8	C	+	+	-	+++++
DiBP	8	C	0	0	-	+++++
DOT	8	C	0	0	-	+++++
Ethylbenzène	8	C	0	+	+	+++++
HBCD	8	C	0	0	-	+++++
heptaBDE	8	C	0	0	-	+++++
Heptachlore	8	C	0	+	+	+
Hexaldéhyde	8	C	0	0	+	+++++
Isobutyraldéhyde	8	C	0	0	+	+++++
Isovaléraldéhyde	8	C	0	0	+	+++++
Limonène	8	C	0	0	+	+++++
MBT	8	C	0	-	-	+++++
MOT	8	C	0	-	-	+++++
n-décane	8	C	0	0	+	+++++
n-undécane	8	C	0	0	+	+++++
TBT	8	C	0	+	-	+++++
triBDE	8	C	0	-	-	++++
Valéraldéhyde	8	C	0	0	+	+++++

Tableau 1 – Liste des substances hiérarchisées en vue de leur surveillance dans l'air intérieur (OQAI) [3]

Substance	IH	GH ⁽¹⁾	Informations disponibles			
			VTR aiguë ⁽²⁾	VTR chronique ⁽²⁾	Exposition ⁽³⁾	Fréquence ⁽⁴⁾
Butylacétate	7	C	0	0	+	++++
DBT	7	C	0	+	-	+++++
DEP	7	C	+	+	-	+++++
DnBP	7	C	+	+	-	+++++
pentaBDE	7	C	+	+	-	+++++
1-méthoxy-2-propanol	6	C	0	+	+	++++
2-éthyl-1-hexanol	6	C	0	0	+	+++
Champs e.m.	6	C	0	0	?	?
DiNP	6	C	0	0	-	+++
Endotoxines	6	C	+	+	+	+++++
FMA	6	C	0	+	?	?
Folpel	6	C	0	+	+	+
TBBP-A	6	C	0	0	-	+++
2-butoxyéthanol	5	C	+	+	+	+++
Benzaldéhyde	5	C	0	0	+	++
Diazinon	5	C	0	+	+	+
DiDP	5	C	0	0	-	++
Methyl-parathion	5	C	0	+	+	+
Parathion	5	C	0	0	+	+
Propoxur	5	C	0	+	+	++
Styrène	5	C	+	+	+	++
Terbutylazine	5	C	0	0	+	++
4,4' DDT	4	D	+	+	+	0
DMP	4	D	0	0	-	0
1,1,1-trichloroéthane	3	D	+	+	+	+
4OP	3	D	0	0	-	0
4TMBP	3	D	0	0	-	0
Chlordane	3	D	+	+	+	0
Malathion	3	D	+	+	+	+
Metolachlore	3	D	0	+	+	0
TeBT	3	D	0	0	-	0
Trifluraline	3	D	0	+	+	0
Atrazine	2	D	+	+	+	0
Carbaryl	2	D	0	+	+	0
Permethrin	2	D	0	0	+	0
TCHT	2	D	0	+	-	0
TPT	2	D	0	+	-	0
Alachlore	1	D	0	+	+	0
Chlorpyrifos	1	D	+	+	+	0
Coumafène	1	D	0	+	+	0
Diflufénicanil	1	D	0	0	+	0
Diuron	1	D	0	+	+	0
Fenoxaprop-p-ethyl	1	D	0	0	+	0
Isoproturon	1	D	0	0	+	0
2-éthoxyéthylacétate	4	I	0	0	+	+
2-méthoxyéthanol	4	I	0	+	?	?
2-méthoxyéthyleacétate	4	I	0	0	?	?

Tableau 1 (suite) – Liste des substances hiérarchisées en vue de leur surveillance dans l'air intérieur (OQAI) [3]

Substance	IH	GH ⁽¹⁾	Informations disponibles			
			VTR aiguë ⁽²⁾	VTR chronique ⁽²⁾	Exposition ⁽³⁾	Fréquence ⁽⁴⁾
4NP	4	I	0	0	-	+
DPP	4	I	0	0	-	+
Endosulfan	4	I	0	+	+	++
2-éthoxyéthanol	3	I	0	+	+	+
Oxadiazon	3	I	0	+	+	+

Abréviations : DeHP : di-2-éthylhexylphtalate ; SCCP : paraffines chlorées à chaîne courte ; BBP : butylbenzylphtalate ; Alpha-HCH : alpha-hexachlorocyclohexane ; DiBP : di-isobutylphtalate ; DOT : dioctylétain ; HBCD : hexabromocyclododécane ; MBT : monobutylétain ; MOT : mono-octylétain ; TBT : tributylétain ; DBT : dibutylétain ; DEP : di-éthylphtalate ; DnBP : di-n-butylphtalate ; DiNP : di-isononylphtalate ; FMA : fibres minérales artificielles ; TBBP-A : tétrabromobisphénol-A ; DiDP : di-isodécylphtalate ; 4,4' DDT : 4,4-dichlorodiphényltrichloroéthane ; DMP : di-méthylphtalate ; 4OP : 4-n-octylphénol ; 4TMBP : 4-(1,1,3,3-tert-méthylbutyl)phénol ; TeBT : tétrabutyltin ; TCHT : tricyclohexylétain ; TPT : triphénylétain ; 4NP : 4-nonylphénol ; DPP : di-n-propylphtalate ; PBDE : polybromodiphényléthers

⁽¹⁾ Groupes de hiérarchisation : « A » = hautement prioritaires ; « B » = très prioritaires ; « C » = prioritaires ; « D » = non prioritaires ; « I » = inclassables

⁽²⁾ Information sur les VTR : « + » = au moins une VTR est disponible ; « 0 » = pas de VTR disponible (dans les bases de données interrogées)

⁽³⁾ Concentration d'exposition : « + » = connue et issue de la campagne pilote OQAI ; « - » = issue de la littérature (extrapolation) ; « ? » = inconnue

⁽⁴⁾ Fréquence de détection : « +++++ » > 80 % ; « ++++ » de 60 à 80 % ; « +++ » de 40 à 60 % ; « ++ » de 20 à 40 % ; « + » < 20 % ; « 0 » = non détecté ; « ? » = inconnue

Tableau 1 (suite) – Liste des substances hiérarchisées en vue de leur surveillance dans l'air intérieur (OQAI) [3]

Parmi les substances très prioritaires et hautement prioritaires, sont présents des COV tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le benzène, le toluène, le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène. Ces COV sont donc particulièrement surveillés.

De plus, des valeurs maximales d'exposition dans les locaux et habitations sont en cours de détermination. Ces valeurs sont adjointes aux substances classifiées par l'OQAI et par le groupe de travail INDEX, dans l'ordre décroissant des indices de hiérarchisation.

I.B.2 Valeurs Guides de Qualité de l'Air Intérieur

L'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire) a eu en charge de déterminer les seuils de concentrations dangereuses pour les substances hiérarchisées. Depuis 2007, elle détermine ainsi des Valeurs Guides de Qualité d'Air Intérieur (VGAI) pour les substances les plus prioritaires [6]. Les Valeurs actuellement disponibles sont regroupées dans le Tableau 2 avec deux unités différentes : la concentration massique de la substance dans l'air en g.m⁻³ et son rapport molaire en parties par milliard (ppb). Les Valeurs sont de deux types différents :

- Les valeurs pour effets avec seuil de dose, déterminées grâce à des doses critiques mesurées ou déduites. Elles sont données sous forme de concentrations associées à des durées d'exposition à ne pas dépasser.
- Les valeurs pour effets sans seuil de dose identifié, par exemple pour effets cancérogènes. Elles sont issues d'extrapolations vers le domaine des faibles doses, associé à un domaine de faible risque. Ces valeurs sont exprimées sous forme de concentration associée à une probabilité de survenue de l'effet.

Substance	VGAI proposées
Formaldéhyde	- VGAI court terme : $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (40 ppb) pour une exposition de 2h - VGAI long terme : $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (10 ppb) pour une exposition supérieure à un an
Monoxyde de carbone	VGAI court terme : - 10 mg.m^{-3} (9 ppm) pour une exposition de 8 h - 30 mg.m^{-3} (26 ppm) pour une exposition d'1 h - 60 mg.m^{-3} (51 ppm) pour une exposition de 30 min - 100 mg.m^{-3} (86 ppm) pour une exposition de 15 min
Benzène	- VGAI court terme : $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ (9 ppb) pour une exposition d'une journée à 14 jours - VGAI intermédiaire : $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (6 ppb) pour une exposition de plus de deux semaines à un an - VGAI long terme : * $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (3 ppb) pour une exposition supérieure à un an * $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (60 ppt) pour une exposition vie entière correspondant à un excès de risque de 10^{-6} * $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (600 ppt) pour une exposition vie entière correspondant à un excès de risque de 10^{-5}
Naphtalène	- VGAI long terme : $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ (2 ppb) pour une exposition supérieure à un an
Trichloréthylène	- VGAI intermédiaire : $800 \mu\text{g.m}^{-3}$ (147 ppb) pour une exposition de plus de deux semaines à un an - VGAI long terme : * $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (0,4 ppb) pour une exposition vie entière correspondant à un excès de risque de 10^{-6} * $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (4 ppb) pour une exposition vie entière correspondant à un excès de risque de 10^{-5}
Tétrachloroéthylène	- VGAI court terme : $1380 \mu\text{g.m}^{-3}$ (200 ppb) pour une exposition de 1 à 14 jours - VGAI long terme : $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ (36 ppb) pour une exposition supérieure à un an

Tableau 2 – Valeurs Guides de la Qualité de l’Air Intérieur (VGAI) proposées par l’AFSSET pour les substances prioritaires [6]

A l'échelle internationale, des valeurs de recommandations sont également proposées dans certains pays et par quelques organismes reconnus, parmi lesquelles les valeurs guides pour la qualité de l'air de l'OMS et plus récemment celles issues du projet européen INDEX [5, 7].

A la lumière de ces valeurs guides, les données récoltées lors de campagnes de mesures telles que celle menée par l'OQAI dans les habitations françaises peuvent être interprétées et participer à dresser l'état des lieux de la qualité de l'air intérieur.

I.B.3 Etat des lieux de la qualité de l'air intérieur

Une campagne nationale « Logements » portant sur la qualité de l'air intérieur dans les logements de la métropole a été menée par l'OQAI entre 2003 et 2005 sur 567 résidences principales. Les COV prioritaires ont été visés. D'après le rapport final de cette campagne [8], les composés organiques volatils sont détectés dans 2,3 à 100 % des logements selon le COV considéré. L'analyse met en évidence des situations variées :

- Les aldéhydes sont parmi les molécules les plus fréquentes et les plus concentrées dans les logements. Ainsi, formaldéhyde, acétaldéhyde et hexanal sont rencontrés dans 100% des logements.
- Avec des pourcentages de détection compris entre 83 et 100% des logements selon les composés considérés, les hydrocarbures sont très fréquemment rencontrés. Toluène, m-xylène et p-xylène sont identifiés dans tous les logements. Styrène, trichloréthylène et 1,4-dichlorobenzène sont également observés fréquemment.
- Les éthers de glycol, incluant entre autres, le 2-butoxyéthylacétate, le 1-méthoxy-2-propylacétate, le 2-butoxyéthanol, et le 1-méthoxy-2-propanol, sont relativement peu fréquents.

Le Tableau 3, issu du rapport final de l'OQAI, synthétise l'état de la pollution chimique de l'air dans les résidences principales en France [8].

Composé	Lieu	Concentration médiane		95 ^{ème} percentile		% ratio $C_{int}/C_{ext} \geq 1$ *
		$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	
Acétaldéhyde	Intérieur	11,6	6,33	30,0	16,38	99,6
	Extérieur	1,3	0,71	3,0	1,64	
Formaldéhyde	Intérieur	19,6	15,70	46,7	37,41	100,0
	Extérieur	1,9	1,52	3,6	2,88	
Acroléine	Intérieur	1,1	0,47	3,4	1,46	98,1
	Extérieur	< LQ (= 0,3)	< 0,13	0,5	0,21	
Hexanal	Intérieur	13,6	3,27	50,2	12,05	100,0
	Extérieur	0,5	0,12	1,4	0,34	
Benzène	Intérieur	2,1	0,65	7,2	2,22	90,9
	Extérieur	< LQ (= 1,1)	< 0,34	2,9	0,89	
	Garage	4,4	1,35	19,7	6,07	
Toluène	Intérieur	12,2	3,18	86,7	22,63	96,2
	Extérieur	3,5	0,91	13,0	3,39	
	Garage	110,4	28,82	691,7	180,58	
m/p-xylène	Intérieur	5,6	1,27	42,3	9,58	92,5
	Extérieur	2,4	0,54	7,2	1,63	
	Garage	58,9	13,35	476,8	108,03	
o-xylène	Intérieur	2,3	0,52	14,7	3,33	92,1
	Extérieur	1,1	0,25	2,7	0,61	
	Garage	20,8	4,71	167,0	37,84	
Ethylbenzène	Intérieur	2,3	0,52	15,0	3,40	95,5
	Extérieur	1,0	0,23	2,7	0,61	
	Garage	18,0	4,08	137,2	31,09	
1,4-dichlorobenzène	Intérieur	4,2	0,69	150,5	24,63	95,6
	Extérieur	1,8	0,29	4,3	0,70	
	Garage	2,2	0,36	19,1	3,13	
1,2,4-triméthylbenzène	Intérieur	4,1	0,82	21,3	4,26	95,9
	Extérieur	1,4	0,28	4,1	0,82	
	Garage	18,7	3,74	153,0	30,62	
Styrène	Intérieur	1,0	0,23	2,7	0,62	95,2
	Extérieur	0,4	0,09	0,8	0,18	
	Garage	1,2	0,28	9,4	2,17	

Tableau 3 - Principaux composés organiques volatils dans l'air intérieur des résidences principales en France, d'après Kirchner *et al.* [8]

Composé	Lieu	Concentration médiane		95 ^{ème} percentile		% ratio $C_{int}/C_{ext} \geq 1$ *
		$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	
<i>Trichloréthylène</i>	Intérieur	1,0	0,18	7,4	1,35	68,4
	Extérieur	< LQ (= 1,0)	< 0,18	2,3	0,42	
	Garage	< LQ (= 1,0)	< 0,18	12,9	2,36	
<i>Tétrachloroéthylène</i>	Intérieur	1,4	0,20	7,4	1,07	77,1
	Extérieur	< LQ (= 1,2)	< 0,17	4,0	0,58	
	Garage	< LQ (= 1,2)	< 0,17	2,6	0,38	
<i>n-décane</i>	Intérieur	5,3	0,90	56,2	9,50	94,4
	Extérieur	1,9	0,32	6,5	1,10	
	Garage	10,8	1,83	217,9	36,84	
<i>-undécane</i>	Intérieur	6,2	0,95	75,6	11,63	94,1
	Extérieur	1,8	0,28	7,1	1,09	
	Garage	8,6	1,32	107,4	16,53	
<i>2-butoxyéthanol</i>	Intérieur	1,6	0,33	10,4	2,12	82,6
	Extérieur	< LD (= 0,4)	< 0,08	< LQ (= 1,5)	< 0,31	
	Garage	< LD (= 0,4)	< 0,08	2,7	0,55	
<i>2-butoxy-éthylacétate</i>	Intérieur	< LD (= 0,3)	< 0,05	< LD (= 0,3)	< 0,05	2,5
	Extérieur	< LD (= 0,3)	< 0,05	< LD (= 0,3)	< 0,05	
	Garage	< LD (= 0,3)	< 0,05	< LD (= 0,3)	< 0,05	
<i>1-méthoxy-2-propanol</i>	Intérieur	1,9	0,51	17,8	4,75	84,4
	Extérieur	< LD (= 0,5)	< 0,13	< LQ (= 1,8)	< 0,48	
	Garage	< LD (= 0,5)	< 0,13	9,2	2,46	
<i>1-méthoxy-2-propylacétate</i>	Intérieur	< LD (= 0,7)	< 0,13	2,3	0,42	22,1
	Extérieur	< LD (= 0,7)	< 0,13	< LD (= 0,7)	< 0,13	
	Garage	< LD (= 0,7)	< 0,13	< LQ (= 2,2)	< 0,40	

* % ratio $C_{int}/C_{ext} \geq 1$: pourcentage de résidences dans lesquelles la concentration du composé dans l'air intérieur est supérieure à celle dans l'air extérieur

Tableau 3 (suite) - Principaux composés organiques volatils dans l'air intérieur des résidences principales en France, d'après Kirchner *et al.* [8]

D'autres campagnes de mesures ont été menées et notamment pour étudier l'origine du syndrome du bâtiment malsain (SBS pour Sick Building Syndrome) qui se manifeste chez les occupants du bâtiment par l'irritation des voies respiratoires ou par la peau sèche. La concentration en COV totaux dans l'air intérieur peut ainsi être comprise entre 0,5 et 2 ppm [9]. Kostiaïnen a identifié plus de 200 COV dans l'air de 26 maisons et montre que leurs concentrations sont supérieures dans les cas de SBS [10]. Gallego et al. en détectent 113, dont 32 % d'alcane, 17 % de composés aromatiques, 7 % d'esters, 7 % d'alcènes et le reste regroupant une dizaine d'autres familles chimiques [11]. Ils rapportent une augmentation des concentrations de certains COV (éthanol, acétone, isopropanol, 1-butanol, acide acétique, acétonitrile et 1-méthoxy-2-propanol) lors des événements de SBS. Dans un cas plus général, Brown et al. montrent que les concentrations de la plupart des composés ne dépassent généralement pas $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ mais en revanche celles de certains composés tels que les méta et para-xylènes, le toluène, le DL-limonène, l'acétone et l'éthanol dépassent souvent $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ [11-14]. Dans les lieux recevant du public tels que les écoles, les bureaux, les centres

commerciaux et les restaurants, les composés présents majoritairement dans l'air sont cependant le toluène et le formaldéhyde pour de nombreux pays [13-21].

Le cas du formaldéhyde est particulièrement préoccupant car sa concentration médiane mesurée durant la campagne de l'OQAI est de 15,7 ppb alors que sa VGAI pour une période supérieure à un an est de 10 ppb. Dans la plupart des logements, la VGAI pour le formaldéhyde est donc souvent dépassée. En outre, Hun et al. [12] montrent que des paramètres tels que la ventilation n'ont que peu d'effets sur la concentration du formaldéhyde. Ils recommandent d'avoir recours à des matériaux à faible émission en formaldéhyde.

Cet état des lieux des niveaux de pollution dans les habitations montre la nécessité de traiter l'air intérieur. La photocatalyse hétérogène est une technique utilisée pour dégrader les COV présents dans l'air intérieur. La partie suivante a pour objectif d'expliquer le principe de cette technique de traitement et d'en définir les applications. Elle reviendra également sur sa principale limite qui est la formation de sous-produits. Ce point constituera une introduction à la présentation des objectifs de cette étude.

I.C La photocatalyse : principe et applications

I.C.1 Introduction et généralités

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela, une substance catalytique est utilisée. Elle prend part à la réaction et est régénérée en fin de réaction. Elle est donc théoriquement utilisable à l'infini. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux.

La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée.

L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- (i) Absorption des photons par le photocatalyseur.
- (ii) Création de paires électron/trou photoinduites dans le photocatalyseur.
- (iii) Migration des paires électron/trou vers la surface du photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface.

La réaction catalysée se déroule en cinq étapes [22] :

- (i) Transfert des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) au solide.
- (ii) Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
- (iii) Réaction en phase adsorbée soit par transfert électronique entre les réactifs et les paires électron/trou (réactions d'oxydoréduction), soit entre les réactifs et des radicaux formés eux-mêmes par transfert électronique (réactions radicalaires).
- (iv) Désorption des produits de réaction.
- (v) Transfert des produits dans la phase fluide.

Afin d'accélérer une réaction par photocatalyse, il convient de disposer d'un solide capable d'absorber un rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible des paires électron/trou, qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée. Par ailleurs, ce solide doit présenter une bonne aptitude à l'adsorption afin de pouvoir adsorber un grand panel de substances. Plusieurs oxydes de métaux de transition, des semi-conducteurs (ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS), absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron/trou. Ces oxydes sont par conséquent susceptibles de photocatalyser un grand nombre de réactions chimiques [23, 24]. L'efficacité de ces oxydes de transition ont déjà été testés [25-28]. Cependant, le dioxyde de titane est le plus étudié et le plus utilisé, pour plusieurs raisons : sa disponibilité sur le marché, son prix et sa stabilité. Sa moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes est également un critère qui justifie son choix comme photocatalyseur ; il est ainsi couramment employé dans la formulation de médicaments. Cependant, sa toxicité au niveau des voies respiratoires (inhalation de nanoparticules) a été récemment sujette à controverse. De plus, TiO_2 est considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions [29, 30].

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane dépend d'une part des propriétés propres au matériau TiO_2 : (i) sa structure cristalline, (ii) surface spécifique, (iii) taille des particules, (iv) porosité, (v) acido-basicité de sa surface, (vi) taux de recouvrement de sa surface par l'eau ou les radicaux hydroxyles [31]; et d'autre part de paramètres relatifs aux conditions expérimentales : (i) masse de catalyseur, (ii) longueur d'onde d'irradiation, (iii) concentrations initiales des réactants, (iv) température, (v) intensité de l'irradiation, (vi) pression partielle d'oxygène, (vii) teneur en eau du milieu réactionnel pour les réactions en phase gazeuse [22].

Le titane est le 10^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est donc disponible à l'état naturel. 87 minerais présentent une teneur en titane supérieure à 1%. Les minerais riches en titane sont en revanche rares et, pour des raisons économiques, seuls quelques-uns d'entre eux comme le rutil et l'ilménite sont extraits. Cependant, dans ces minéraux, le titane s'avère être généralement combiné avec d'autres oxydes métalliques. Un traitement des minéraux après extraction est donc souvent nécessaire. Pour faire face à la demande en TiO_2 dans l'industrie des peintures, de la papeterie et des cosmétiques, où il est utilisé comme pigment, des procédés de synthèse industriels ont ainsi été élaborés. Ils permettent d'obtenir des particules de TiO_2 parfaitement pures et de morphologie contrôlée.

I.C.2 Photocatalyse hétérogène sur dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) existe sous sept variétés cristallines : l'anatase, la brookite, le rutile, la forme TiO₂-II, la forme hollandite, la forme ramsdellite et la forme TiO₂-B. Les formes TiO₂-B, ramsdellite, hollandite et TiO₂-II sont obtenues uniquement par hydrolyse de tétratitanate de potassium ou par voie hydrothermale sous haute pression. La brookite est une forme instable et difficilement isolable de TiO₂. L'anatase et le rutile sont les formes cristallines actives en photocatalyse. Elles sont représentées sur la Figure 1. Précisons que l'anatase reste une phase métastable qui se transforme en rutile à haute température.

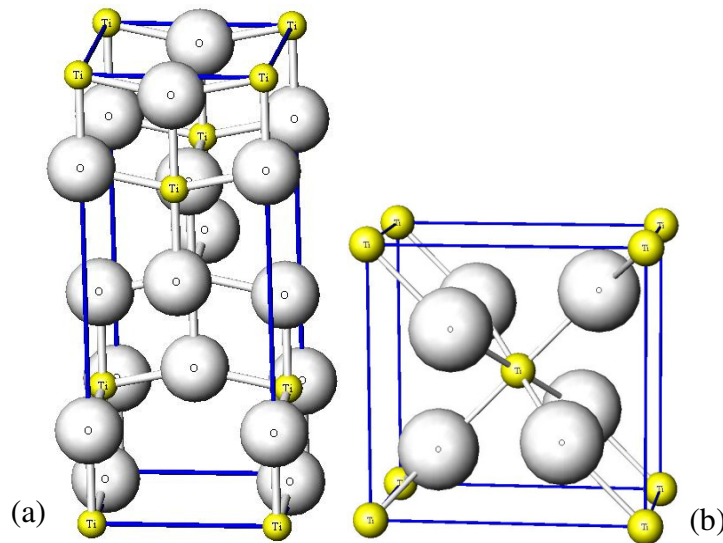
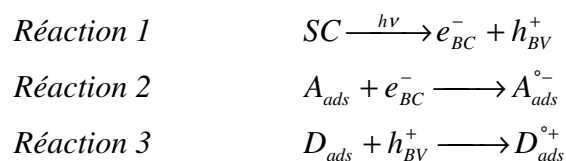


Figure 1 – Schéma des structures cristallines des formes (a) anatase et (b) rutile de TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur (SC), il présente donc une structure de bande. A partir du schéma des orbitales moléculaires de TiO₂, il est possible de définir une bande de valence (BV), constituée des orbitales 2p de l'oxygène, et une bande de conduction (BC), constituée des orbitales 3d des atomes de titane. Ces bandes sont séparées par une bande interdite (band gap) de : 3,2 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile. Comme le montre la Figure 2, TiO₂ peut absorber les rayonnements UV. Sous l'effet de l'irradiation par des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm pour l'anatase et à 400 nm pour le rutile, un électron (e⁻) de la bande de valence est promu vers la bande de conduction, se faisant, il laisse un trou (h⁺) dans la bande de valence. Ces paires e⁻/h⁺ peuvent être drainées vers la surface du matériau où des espèces de la phase fluide peuvent être adsorbées. Suivant les potentiels d'oxydoréduction, un électron photogénéré peut être transféré vers une espèce adsorbée acceptrice d'électron (A). Parallèlement, le trou peut être transféré vers une espèce donneuse d'électron (D). Le processus peut être résumé par les trois équations suivantes :



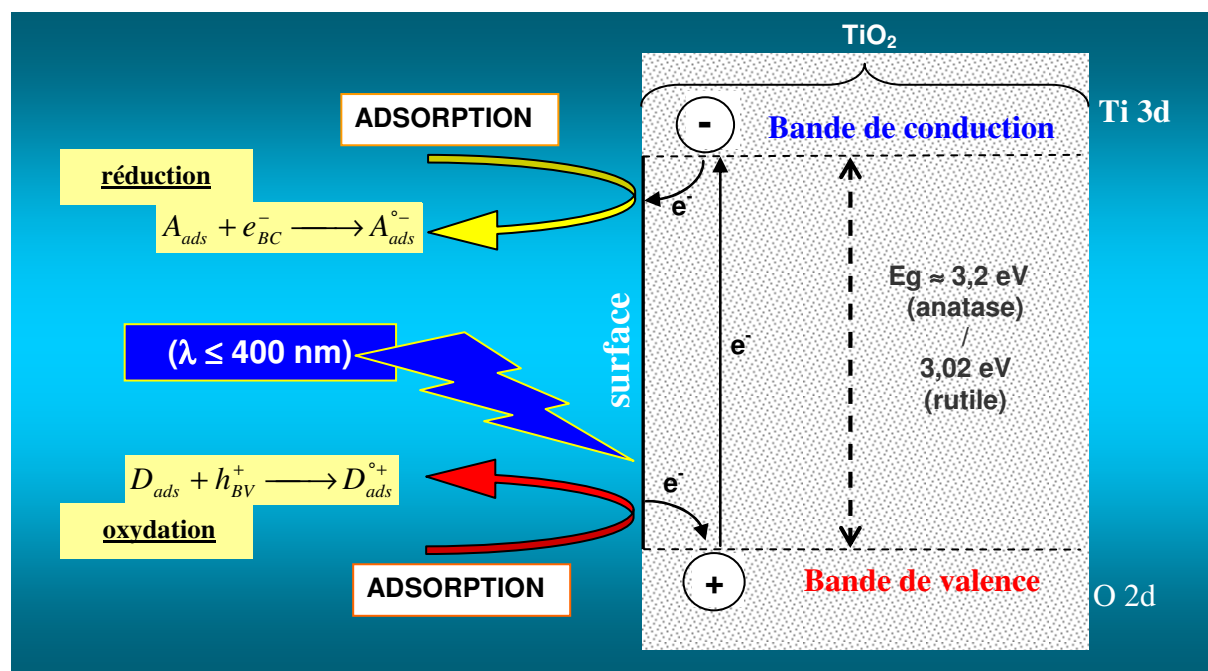
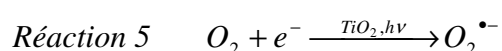
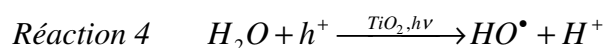


Figure 2 - Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène [32]

Les espèces initialement adsorbées subissent des réactions d'oxydoréduction. D'une part, les électrons photogénérés peuvent réagir avec un composé accepteur d'électrons pour effectuer une réduction ; d'autre part, les trous photogénérés peuvent réagir avec un composé donneur d'électrons et ainsi oxyder ce composé. L'eau peut ainsi être dissociée en radical hydroxyle HO^\bullet , comme le montre la *Réaction 4*, et l'oxygène réduit en ion superoxyde (*Réaction 5*).



Les composés organiques, quant à eux, peuvent réagir de deux manières : soit ils réagissent directement avec les trous ou les électrons photogénérés à la surface de TiO_2 , soit ils réagissent indirectement par l'intermédiaire des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles et superoxydes à la surface de TiO_2 . A l'issue d'un mécanisme complexe constitué de multiples réactions, les COV peuvent être transformés en dioxyde de carbone et en eau. Cependant, la complexité du mécanisme réactionnel rend possible la formation de nombreux intermédiaires stables. Ces intermédiaires sont alors considérés comme des sous-produits. Ils peuvent être toxiques, voire plus toxiques que les composés initiaux. Ceci constitue un point crucial en termes de traitement de l'air.

I.C.3 Domaines d'application de la photocatalyse

Le phénomène de photocatalyse a été découvert aux cours de travaux en photo-électrochimie (conversion de l'énergie solaire) à partir du début du 20^{ème} siècle [33]. Le premier rapport connu sur l'activité de semi-conducteurs tels que l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium a été publié par Renz en 1921 [34]. Les travaux de Fujishima et Honda au Japon en 1967 sont considérés comme déterminants dans la compréhension du principe de photocatalyse et des propriétés du dioxyde de titane [35]. La photocatalyse est alors essentiellement appliquée aux réactions d'oxydation avancées des composés organiques. Plusieurs applications spécifiques comme la déshydrogénation sélective des alcools [36], ou des amines [37] ont été étudiées. Elle a aussi été développée dans des approches plus fondamentales telles que l'étude de l'échange isotopique de l'oxygène [38, 39]. Dans la perspective de la dégradation de molécules organiques, la photocatalyse a été développée dans un premier temps en phase aqueuse pour la décontamination des eaux en 1980 [40]. Parallèlement à l'étude de composés organiques de structures très variées, certains auteurs ont étendu le domaine d'investigation aux bactéries [41]. En 1990, les propriétés antibactériennes et autonettoyantes de la technique ont été découvertes. La même année, la photodégradation des NO_x par TiO₂ était observée pour la première fois [42]. C'est à partir de 1996 que les études se sont orientées vers l'oxydation des COV. Par rapport aux réactions photocatalytiques en solution, les procédés développés en phase gazeuse présentent plusieurs avantages : (i) la diffusion des réactifs et des produits est favorisée, (ii) les espèces capturant les électrons, présentes parfois en solution telles que Cl⁻, n'interfèrent pas ; O₂ ne constitue pas une espèce électro-acceptrice limitant la réaction photocatalytique et est, au contraire une source d'espèces oxydantes ; (iii) la quantité de photons absorbées par l'air est négligeable. Ainsi, la photocatalyse en phase gazeuse a rapidement trouvé son application dans le domaine de la purification et de la désodorisation de l'air intérieur. Des systèmes de traitement de l'air ont été développés à partir de 2000. Dans la majorité d'entre eux, le photocatalyseur est immobilisé sur un substrat solide. Parfois, il peut s'agir de poudres compactées et très rarement de lits fluidisés. La géométrie de réacteur la plus classique est celle qui consiste à disposer le photocatalyseur de manière cylindrique et à l'irradier par une lampe UV centrale. A partir de 2001, de nouveaux travaux ont débuté sur l'utilisation de lumière visible. Pour cela, certains chercheurs ont recours à du TiO₂ dopé avec des éléments non métalliques tels que l'azote ou le carbone ou avec des ions d'un métal de transition et d'autres utilisent un semi-conducteur pourvu de pigments photosensibles [43-45]. De même, afin d'améliorer la performance du système de traitement, des travaux cherchent à coupler l'oxydation photocatalytique à d'autres techniques de traitement comme l'adsorption [46, 47], le plasma froid [48] ou le traitement biologique, dans le cas de l'eau [49].

Aujourd'hui, le traitement de l'air intérieur par photocatalyse est un domaine en expansion. La raison principale est que la pollution de l'air intérieur est de plus en plus mise en cause dans des problèmes de santé et que le procédé photocatalytique a des atouts par rapport aux autres techniques de traitement de l'air intérieur : faible coût, simplicité de mise en œuvre et relative efficacité par rapport à la majorité des polluants.

I.C.4 La photocatalyse appliquée au traitement de l'air intérieur et les sous-produits générés

Le traitement de l'air intérieur par photocatalyse est un marché en plein développement, en témoigne la diversification des applications. Le TiO_2 est ainsi intégré dans certains produits tels que les peintures, les bétons ou les vitres. Cependant, la photocatalyse fait encore face à deux problématiques importantes :

- (i) la majeure partie des travaux de recherche qui lui sont dédiés ont recours à des concentrations initiales très supérieures aux concentrations typiques de l'air intérieur. Ces concentrations élevées pourraient entraîner une modification des mécanismes de dégradation des COV et donc des biais dans les résultats obtenus par rapport à la réalité.
- (ii) de nombreuses études montrent que le traitement photocatalytique est incomplet et qu'il génère des sous-produits toxiques.

Plusieurs études réalisées avec des faibles concentrations existent mais se limitent souvent à l'élimination d'un polluant, sans traiter le cas des sous-produits. Des études sur les intermédiaires réactionnels avec des faibles concentrations sont néanmoins apparues depuis quelques années mais elles sont encore trop peu nombreuses. De telles études sont nécessaires car elles permettraient de déterminer les conditions optimales permettant d'éviter la formation des sous-produits ou tout du moins de les minimiser. Les pouvoirs publics tentent tout de même de cadrer les systèmes photocatalytiques en appliquant des normes aux systèmes photocatalytiques. Ainsi, en France, depuis 2009 et l'élaboration de la norme française XP B-44-013 par l'AFNOR, la mesure d'efficacité des systèmes photocatalytiques pour l'élimination des COV/odeurs dans l'air intérieur en recirculation doit inclure la mesure des sous-produits formés [50].

Les études sur les intermédiaires réactionnels montrent les points suivants :

- Deux types d'intermédiaires réactionnels sont distingués : (i) les intermédiaires réactionnels gazeux et (ii) les intermédiaires réactionnels adsorbés. Certains composés peuvent se retrouver dans les deux phases. Cependant, ces deux types d'intermédiaires réactionnels n'ont pas le même effet. Adsorbés, ils peuvent se fixer sur les sites actifs au détriment du traitement des autres composés. Dans l'air, ils peuvent engendrer une pollution secondaire plus difficile à éliminer.
- Parmi les sous-produits gazeux, deux types de composés sont susceptibles de poser un problème de toxicité : les aldéhydes et les composés chlorés. Les aldéhydes apparaissent comme sous-produits de dégradation de la quasi-totalité des composés. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les deux aldéhydes les plus fréquemment observés. Les sous-produits de dégradation chlorés sont essentiellement observés au cours de la dégradation du trichloréthylène et du tétrachloroéthylène. Néanmoins, dans le cas d'un mélange de COV contenant initialement ces deux polluants, les radicaux Cl^\bullet produits par photochimie pourraient initier un nombre important de réactions conduisant à la formation du phosgène en particulier.
- Certains paramètres tels que l'humidité de l'air, la concentration en COV, le débit d'air, le mélange de plusieurs COV ou la géométrie de la chambre photocatalytique, peuvent

influencer fortement la conversion des COV mais aussi leur minéralisation et probablement les quantités de sous-produits formés. L'étude de l'influence de tels paramètres pourrait conduire à la compréhension de certains phénomènes mais également à la diminution des quantités de sous-produits formés.

- L'immense majorité des études sont réalisées avec des concentrations supérieures à la ppm, tandis que les concentrations des COV majoritaires dans l'air dépassent rarement 100 ppb. Il n'est pas sûr que ce qui est observé à concentration élevée le soit aussi à concentration faible.
- Les réacteurs expérimentaux généralement utilisés dépassent rarement le litre et sont alimentés en continu en gaz pollué à des débits compris entre quelques L.h⁻¹ et quelques m³.h⁻¹, inférieurs à ceux de systèmes de ventilation réels.

Ce bilan sur le traitement photocatalytique de l'air intérieur a été pris en compte pour la définition des objectifs de l'étude.

I.D Positionnement et objectifs de la thèse

Le traitement de l'air intérieur par photocatalyse a donc l'avantage d'être efficace mais a l'inconvénient de potentiellement transformer des polluants primaires en sous-produits pouvant être plus toxiques. Aujourd'hui, il existe beaucoup d'études sur les intermédiaires réactionnels mais la plupart sont réalisées à des concentrations très supérieures à celles rencontrées dans l'air intérieur ; rares sont les études réalisées à l'échelle de la ppb. Cette étude repose sur ce constat.

L'objectif de l'étude est de déterminer les intermédiaires réactionnels formés lors du traitement photocatalytique de l'air intérieur et ainsi de donner un avis sur la pertinence de traiter l'air par cette technique. Pour se rapprocher le plus possible d'un cas réel, l'étude est réalisée avec des concentrations de l'ordre de la ppb. Afin de conjuguer deux approches différentes de la problématique, deux réacteurs fermés de caractéristiques différentes sont utilisés : (i) un réacteur statique de 120 L pour une approche cinétique, (ii) un réacteur dynamique multi-pass de 420 L pour une approche procédé. De plus, l'influence de certains paramètres tels que l'humidité relative, la concentration initiale des COV ou le débit d'air (dans le réacteur dynamique) est étudiée.

Les intermédiaires réactionnels sont déterminés à partir du suivi de la dégradation des composés modèles. Leurs dégradations sont étudiées afin de déterminer les mécanismes réactionnels qui les régissent. Puis ces composés sont mélangés afin d'observer l'effet de mélange sur la dégradation de chaque composé. Trois COV ont été retenus pour cela : le toluène, le n-décane et le trichloréthylène. Les raisons premières de ce choix sont les suivantes :

- Les trois composés appartiennent à des familles chimiques différentes, ce qui permet de diversifier les mécanismes réactionnels et les intermédiaires réactionnels.
- Ces composés sont fréquemment rencontrés dans l'air intérieur et classés dans les groupes B ou C dans la liste des substances hiérarchisées (Tableau 1, partie I.B.1 p. 7).

➤ Le n-décane et le toluène sont des molécules ayant des tailles relativement élevées. Ils sont donc potentiellement des sources importantes d'intermédiaires réactionnels.

Les raisons plus spécifiques du choix des composés modèles sont les suivantes :

➤ le toluène, déjà particulièrement étudié dans le domaine de la photocatalyse, permet de relier aisément, au début du travail de thèse, les résultats obtenus sur les dispositifs développés à la bibliographie existante. De plus, sa dégradation est intéressante car elle conduit à la formation de composés polyaromatiques capables de désactiver le photocatalyseur.

➤ le n-décane a été choisi car il n'a été que peu étudié précédemment alors qu'il représente potentiellement une source très importante de composés carbonylés et notamment de formaldéhyde, particulièrement problématique pour la qualité de l'air intérieur. De plus, les alcanes sont représentés par le biais de l'heptane parmi les COV modèles devant être utilisés pour l'évaluation des systèmes photocatalytiques du traitement de l'air en France : Norme XP B44-013 [50].

➤ enfin, le trichloréthylène a été retenu car sa dégradation a été beaucoup étudiée par le passé mais aucune étude n'a été réalisée à des concentrations inférieures à la ppm. De plus, ce composé est capable de former des radicaux Cl^\bullet . Ces radicaux sont très réactifs et peuvent former des sous-produits chlorés et notamment du phosgène. Il est très intéressant de vérifier si ce composé conduit à une quantité de ces sous-produits plus importante en mélange qu'individuellement.

Afin de reposer l'étude sur les bases existantes de la littérature, chaque composé a fait l'objet d'une étude bibliographique. Pour chaque composé, le but était de rechercher l'état de l'art sur leurs dégradations et la formation d'intermédiaires réactionnels. Cette étude bibliographique a également permis d'identifier les manques en la matière et les méthodes analytiques généralement utilisées.

I.E Etat de l'art des mécanismes de dégradation photocatalytique des COV modèles

I.E.1 Oxydation photocatalytique du toluène : étude bibliographique

I.E.1.a Introduction

Le toluène est un composé inflammable, nocif et dangereux pour l'environnement. L'Union Européenne l'a classé parmi les substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets toxiques possibles sur le développement ; en revanche, il est classé comme non mutagène et les informations disponibles à ce jour ne permettent pas de le classer parmi les composés cancérogènes [51]. Sa toxicité aiguë est faible, mais il a comme premier organe cible le système nerveux central (cerveau, moelle) dans lequel il s'accumule. C'est aussi un

irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire [51]. Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont de 100 ppm (384 mg.m^{-3}) sur une courte durée (15 min) et de 50 ppm (192 mg.m^{-3}) sur 8 heures [51, 52]. Pour la population en général, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) préconise dans les Directives de la Qualité de l'Air datées de 2000 une valeur limite d'exposition moyenne de $0,26 \text{ mg.m}^{-3}$ (68 ppb) sur sept jours [8, 52].

La principale source anthropique de toluène est l'essence automobile, à hauteur de 65 %. En effet, le toluène est l'un des composés utilisés comme additifs dans les supercarburants afin d'augmenter leur indice d'octane. Il est aussi émis par l'industrie pétrolière et par les procédés industriels l'utilisant comme solvant [52, 53]. Dans l'air intérieur, la présence de toluène est due à l'usage de peintures, de diluants et à la fumée de cigarette [53]. Lors d'une étude en Allemagne datant de 1995 sur la pollution de l'air intérieur dans différentes villes, Schneider et al. ont montré que les concentrations en toluène dans l'air intérieur étaient cinq à sept fois supérieures par rapport à celles dans l'air extérieur, sauf en milieu urbain, où elles étaient voisines [54]. Ils ont aussi observé que les concentrations fluctuent suivant les saisons, plus élevées en hiver qu'en été en raison de l'influence de la température sur les processus photochimiques. Au cours de sa campagne de mesures nationale « Logements », l'OQAI a mesuré des concentrations comprises entre 0,39 ppb et 108 ppb avec une moyenne de 3,2 ppb (Tableau 3 partie I.B.3, p. 9-10) [8].

L'oxydation photocatalytique du toluène a été étudiée par nombre d'auteurs. Il s'agit d'une molécule modèle très fréquemment sélectionnée. Cependant, la plupart des auteurs ont réalisé leurs études à des teneurs initiales en toluène supérieures à la ppm voire à la centaine de ppm [55-60]. Ces conditions opératoires sont plus représentatives d'effluents industriels que de l'air intérieur. Le traitement photocatalytique du toluène a néanmoins été étudié très récemment à des concentrations initiales plus typiques de l'air intérieur. En 2008, Sleiman et al. ont ainsi conduit des expériences à une concentration initiale de 120 ppb [61]. En 2009, Mo et al. ont aussi travaillé à des concentrations relativement faibles, entre 450 et 8000 ppb [62]. En 2010, Quici et al. ont choisi des concentrations comprises entre 10 et 500 ppb [63]. De même, Guo et al. ont utilisé des quantités initiales de toluène équivalentes à la ppb, mais déposées directement à la surface de TiO_2 immobilisé sur des fibres de charbon actif [64]. Les autres études réalisées à l'échelle de la ppb sont centrées uniquement sur la disparition du toluène (conversion) et non sur l'apparition de CO_2 (minéralisation) et/ou des intermédiaires réactionnels [9, 65-67]. Ce type d'approche présente moins d'intérêt dans le cadre de notre étude portant sur les produits d'oxydation. De plus, l'ensemble des études réalisées à l'échelle de la ppb sont réalisées avec une alimentation continue en toluène, compliquant une approche cinétique de la dégradation du toluène et de la formation des intermédiaires réactionnels.

I.E.1.b Intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène

Les intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène peuvent être soit en phase gazeuse soit en phase adsorbée, à la surface du catalyseur. Dans le cadre des études de D'Hennezel et al., de Boulamanti et al. et de Irokawa et al., seuls

des intermédiaires réactionnels adsorbés sur le catalyseur sont mis en évidence [55, 56, 68]. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la non-détection des intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse est que les seuils de détection obtenus avec leurs dispositifs analytiques étaient trop élevés. Néanmoins, les auteurs n'indiquent pas dans leurs articles les valeurs de ces seuils. Guo et al. ne recherchent que les produits adsorbés sur le photocatalyseur car, ayant observé une désactivation du catalyseur, ils cherchent à identifier les composés responsables de cette désactivation [64]. Néanmoins, la majorité des études s'attachent à mettre en évidence la présence d'intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse [57, 58, 61, 62].

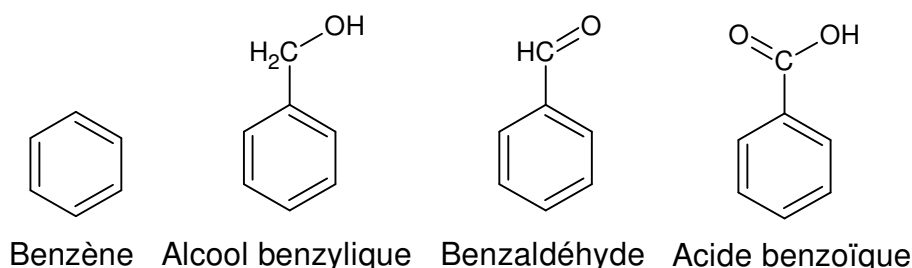


Figure 3 - Intermédiaires réactionnels majoritaires formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène

L'intermédiaire réactionnel le plus souvent identifié est le benzaldéhyde, à la fois dans la phase gazeuse [56, 61, 62] et/ou en phase adsorbée [56, 57, 61, 64]. Pour une concentration initiale de 120 ppb, Sleiman et al. détectent de 3 à 4 ppb de benzaldéhyde dans la phase gazeuse [61]. La présence d'alcool benzylique, d'acide benzoïque, de benzène, représentés sur la Figure 3, est aussi fréquemment rapportée [56, 57, 61, 62, 64]. A titre d'exemple, Sleiman et al. [61] détectent 1 ppb d'alcool benzylique et de benzène. D'autres composés aromatiques sont également détectés, comme les produits hydroxylés aromatiques (crésols, phénol) [61, 62]. En phase adsorbée, d'autres composés aromatiques polyfonctionnalisés sont ponctuellement retrouvés, comme les 3- et 4-hydroxybenzaldéhydes [56, 61], l'hydroquinone [61], l'alcool 4-hydroxybenzylique [56], l'acide 4-hydroxybenzoïque [56], le salicylaldéhyde [64] ou le 2-méthyl-p-benzoquinone [64].

Outre les composés aromatiques, des composés oxygénés aliphatiques sont aussi détectés. Sleiman et al. mettent en évidence la présence de composés carbonylés aliphatiques (formaldéhyde, méthyl vinyl cétone, méthyl glyoxal) en phase gazeuse et d'acide formique en phase adsorbée [61]. De même, Mo et al. détectent dans la phase gazeuse la butyrolactone et un grand nombre d'intermédiaires réactionnels aliphatiques, de familles chimiques variées [62]. La liste de ces intermédiaires réactionnels aliphatiques est présentée dans le Tableau 4. Quici et al. détectent uniquement du formaldéhyde en phase gazeuse [63]. En phase adsorbée, D'Hennezel et al. retrouvent également des faibles quantités d'acide formique et d'acide acétique [56]. Irokawa et al. détectent plusieurs acides carboxyliques (acides formique, acétique et oxalique en majorité) et plusieurs aldéhydes [68].

Aldéhydes	Formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, acroléine, butanal, pentanal
Alcools	Méthanol, éthanol
Acides	Acide formique, acide acétique
Cétones	Acétone
Alcènes	Propylène, butadiène

Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels linéaires retrouvés par Mo et al. [62] lors de la dégradation photocatalytique du toluène

Suite à l'identification de ces intermédiaires réactionnels, plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes réactionnels pour la dégradation photocatalytique du toluène. La partie I.E.1.c établira une synthèse de ces mécanismes réactionnels proposés dans la littérature.

I.E.1.c Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du toluène

La dégradation du toluène est initiée par le biais d'espèces très réactives telles que des trous h^+ ou des radicaux hydroxyles HO^\bullet . Ces espèces peuvent ainsi oxyder le toluène soit sur le groupement méthyle, soit sur le cycle aromatique [56, 64]. La première voie d'attaque est majoritaire. Elle conduit à la formation du radical benzyle et, par la suite, à la formation du benzaldéhyde, intermédiaire réactionnel le plus retrouvé dans l'ensemble des études. Ces différentes voies d'oxydation photocatalytique du toluène sont représentées sur la Figure 4.

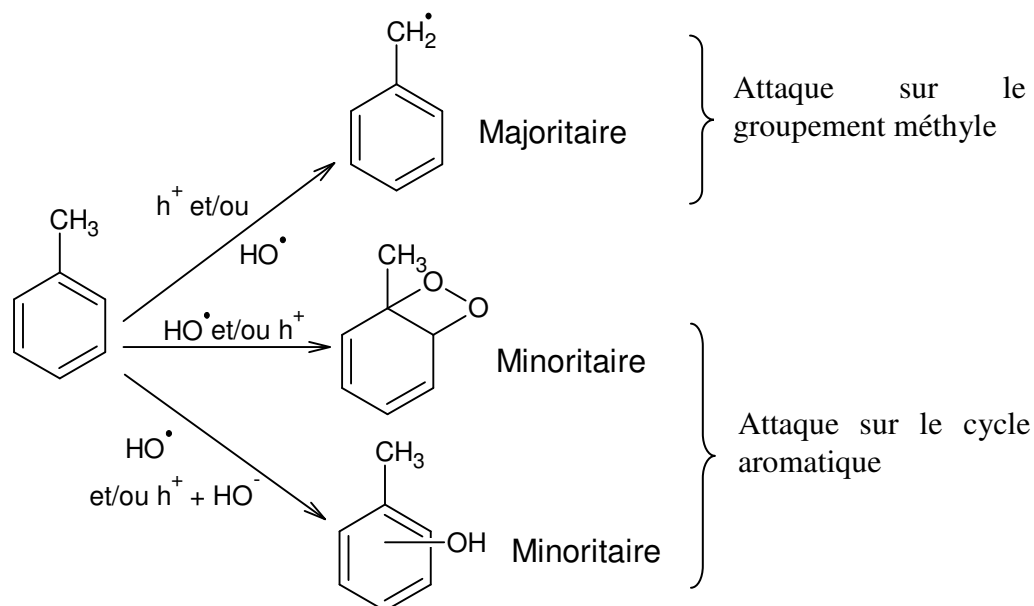


Figure 4 - Première étape du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du toluène, voies majoritaire et minoritaires

- **Attaque sur le groupement méthyle**

L'attaque du radical HO^\bullet sur le groupement méthyle ou bien la réaction directe du groupement méthyle avec le trou h^+ photogénéré conduit à la formation du radical benzyle, lui-même oxydé en radical benzylperoxyde par l'oxygène de l'air. La Figure 5 retranscrit cette étape.

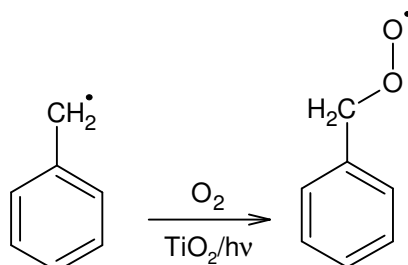


Figure 5 - Addition d'oxygène sur le radical benzyle lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

Le radical benzyle peut également réagir avec le toluène pour initier une réaction de polymérisation et donner des composés à plusieurs cycles aromatiques [56]. Ces composés n'ont pas été clairement identifiés mais des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) tels que le naphthalène pourraient par exemple être formés. Il a été montré que ces composés polycycliques pouvaient encrasser le photocatalyseur et ainsi provoquer sa désactivation (cf. I.E.1.d p. 27).

Deux radicaux benzylperoxyde peuvent réagir entre eux pour donner un dimère, le tétroxyde, conduisant, par scission, au benzaldéhyde et à l'alcool benzylique. Il s'agit de la réaction de Russel [56], représentée sur la Figure 6.

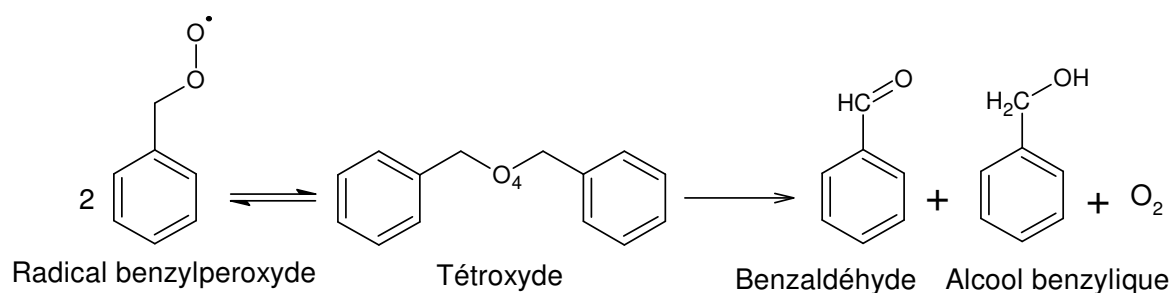


Figure 6 - Réaction de Russel intervenant durant l'oxydation photocatalytique du toluène

Le benzaldéhyde peut ensuite être attaqué au niveau de son cycle aromatique causant l'ouverture du cycle et la formation de composés oxygénés aliphatiques tels que des aldéhydes ou des acides carboxyliques [68]. Dans le cas d'une nouvelle attaque sur le groupement méthyle, le benzaldéhyde peut aussi être oxydé en acide benzoïque [56], comme le montre la Figure 7.

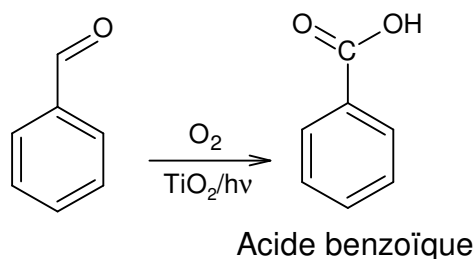


Figure 7 - Oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

L'acide benzoïque peut ensuite se dissocier en benzène et en dioxyde de carbone [57, 61], ce qui correspond à une réaction de photo-Kolbe, représentée sur la Figure 8.

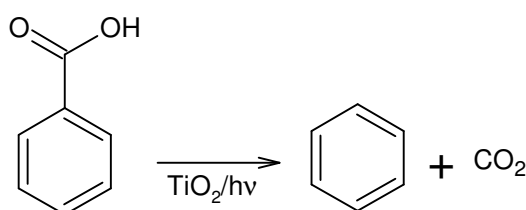


Figure 8 - Dissociation de l'acide benzoïque en benzène et dioxyde de carbone : réaction de photo-Kolbe lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

Les études portant sur l'oxydation photocatalytique du benzène ont montré que le benzène formait en majorité du phénol et, en de plus petites quantités, des composés hydroxylés tels que le catéchol et l'hydroquinone [57, 69, 70]. Larson et Falconer [60] ont aussi observé la formation de composés fortement adsorbés à la surface du photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique du benzène.

• Attaques sur le cycle aromatique

Les autres voies d'attaque du toluène se font par attaque sur le cycle aromatique. Deux voies ont été identifiées : l'une par addition d'un pont oxygéné [61] et l'autre par addition d'un groupement hydroxyle [56, 58, 61, 64]. La première voie est représentée sur la Figure 9. L'intermédiaire péroxy est relativement instable et se décompose rapidement avec ouverture du cycle aromatique, formant des dérivés oxygénés linéaires [61].

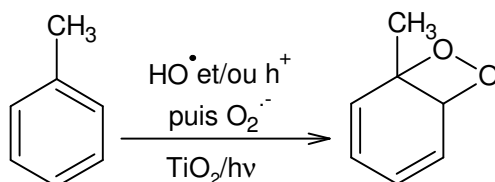


Figure 9 - Addition d'un pont oxygéné sur le toluène lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

La seconde voie d'attaque est représentée sur la Figure 10. Il s'agit de l'addition d'un groupement hydroxyle. Sleiman et al. détectent ainsi la présence d'hydroquinone, des crésols et du 3-hydroxybenzaldéhyde à la surface de TiO_2 [61] et D'Hennezel et al. les 3- et 4-hydroxybenzaldéhyde, l'alcool 4-hydroxybenzylique et l'acide 4-hydroxybenzyloïque [56]. Guo et al. ont aussi mis en évidence le 2-méthyl-p-benzoquinone et des crésols [64]. Le devenir de ces espèces n'est pas détaillé dans ces études mais aboutit probablement à la transformation en dioxyde de carbone, puisque ces espèces sont sensibles à l'oxydation photocatalytique.

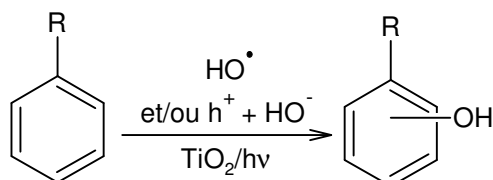


Figure 10 - Addition d'un groupement hydroxyle sur un composé benzylique lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

- **Ouverture du cycle aromatique**

L'attaque du cycle aromatique conduit généralement à son ouverture et à la formation de composés linéaires. Mo et al. proposent un mécanisme réactionnel détaillant cette phase de dégradation [62]. Ce mécanisme comprend la formation de nombreux intermédiaires, plus ou moins stables. Parmi ces intermédiaires, ce sont les plus stables qui sont retrouvés au cours de leurs expériences. Il s'agit d'acides carboxyliques, d'aldéhydes, de cétones et d'alcènes. Avant la phase finale de minéralisation, les derniers intermédiaires à se former sont l'éthanol, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le méthanol, le formaldéhyde et l'acide formique.

I.E.1.d Désactivation du photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique du toluène

Plusieurs auteurs constatent une diminution de la vitesse de dégradation du toluène au cours du temps [55-58, 62]. Après quelques heures d'oxydation photocatalytique du toluène en continu, il leur est nécessaire de régénérer le catalyseur afin de retrouver une activité photocatalytique maximale. Einaga et al. font passer un flux d'air humide sur le photocatalyseur tout en laissant les lampes UV allumées pour effectuer cette régénération [58]. Ce phénomène de désactivation du photocatalyseur peut s'expliquer par la formation à la surface du catalyseur de composés à poids moléculaires élevés et peu sensibles à l'oxydation photocatalytique. En effet, malgré une difficulté à les extraire et à les analyser, ces composés sont bien visibles car ils donnent peu à peu au catalyseur une couleur jaune ou marron [56, 58]. Guo et al. évoquent, eux, la possibilité d'une désactivation par le benzaldéhyde ou par des intermédiaires issus de l'oxydation du cycle sans en apporter la preuve [64]. Cependant, les études qui constatent cette désactivation ont été faites à des concentrations élevées,

supérieures à la ppm [55-58]. A plus faibles concentrations, inférieures à quelques centaines de ppb, elle n'est pas observée [61, 64, 66].

I.E.1.e Influence de l'humidité sur l'oxydation photocatalytique du toluène

L'influence de l'humidité sur l'oxydation photocatalytique du toluène est variable selon les conditions expérimentales. Certaines études montrent une amélioration de l'oxydation photocatalytique en présence de vapeur d'eau [57, 58, 64], et d'autres, le contraire [61, 64].

- **Effet de l'humidité sur la vitesse de dégradation du toluène**

Pour de concentrations en toluène élevées (supérieures à 100 ppm), Blount et Falconer ainsi que Einaga et al. constatent que la vitesse de dégradation du toluène augmente quand la concentration en H₂O passe de 0 à 1000 ppm (30 °C) [57] ou lorsque l'humidité relative est augmentée de 0 à 70 % [58]. A de plus faibles concentrations en toluène, Guo et al. font la même constatation [64]. Mo et al. observent aussi que la vitesse de dégradation augmente lorsque l'humidité passe de 1,1 % à 84 % (25 °C) [62].

- **Effet de l'humidité sur le taux de minéralisation du toluène**

Blount et Falconer observent que la minéralisation, faible en air sec, est multipliée par deux en air humide (1000 ppm d'eau) [57]. Selon les auteurs, l'eau produirait des radicaux HO[•] en quantité importante. Ces radicaux permettraient d'améliorer l'oxydation des composés intermédiaires. Guo et al. suggèrent plutôt que la présence de ces radicaux améliorerait particulièrement la transformation du benzaldéhyde, potentiellement désactivateur, en acide benzoïque [64].

Néanmoins, à plus faibles concentrations (120 ppb), Sleiman et al., lorsqu'ils augmentent l'humidité relative de 0 à 70 %, observent une nette diminution du taux de minéralisation (près de 50 %) et une légère diminution (moins de 10 %) de la disparition du toluène [61]. D'après eux, deux explications sont possibles : (i) le mécanisme réactionnel est modifié en présence d'eau, (ii) une compétition d'adsorption existe entre l'eau et les intermédiaires réactionnels qui abouti à la non-dégradation de ces intermédiaires.

- **Effet de l'humidité sur les intermédiaires réactionnels formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène**

Les intermédiaires réactionnels que détectent Sleiman et al. diffèrent selon qu'ils travaillent en air humide ou en air sec : produits benzyliques hydroxylés (crésols, phénol, alcool benzylique, 3-hydroxybenzaldéhyde, hydroquinone) en présence d'eau et produits carbonylés aliphatiques (formaldéhyde, méthyl vinyl cétone, méthyl glyoxal) en absence

d'eau [61]. En air sec, les intermédiaires réactionnels correspondent à une coupure du cycle aromatique, tandis qu'en air humide, les intermédiaires réactionnels proviennent plutôt de l'addition du radical HO[•] sur le cycle aromatique. Ils en déduisent que les trous photogénérés sont les oxydants majeurs en air sec, alors qu'en air humide, ce sont les radicaux HO[•]. Guo et al. observent aussi, quand l'humidité relative augmente de 15 à 60%, une légère augmentation des intermédiaires réactionnels issus de l'attaque du radical HO[•] sur le cycle aromatique (crésols), au dépend des intermédiaires réactionnels issus de l'oxydation du méthyle (benzaldéhyde) [64].

Durant l'expérience citée précédemment, où ils augmentent soudainement le taux d'humidité de 1,1 % à 84 % et arrêtent l'irradiation UV, Mo et al. observent l'augmentation des concentrations en acide benzoïque, benzène, acroléine, butanal et pentanal [62]. Ces composés étaient donc présents sur le matériau photocatalytique. Là encore, il est montré que l'humidité relative aurait une influence sur la nature et les concentrations des intermédiaires réactionnels produits dans la phase gazeuse. Quici et al. rapportent également que l'humidité relative (entre 0 et 66 %) mais également le temps de résidence (entre 100 ms et 2 s) modifient les quantités de formaldéhyde produites en phase gazeuse [63].

I.E.1.f Techniques analytiques pour l'étude de l'oxydation photocatalytique du toluène

- **Techniques pour l'analyse des intermédiaires réactionnels du toluène présents dans la phase gazeuse**

Les composés présents dans la phase gazeuse sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC pour Gas Chromatography) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID pour Flame Ionisation Detector) et/ou à un spectromètre de masse (MS pour Mass Spectrometer) [55-58, 61]. Mo et al. et Sleiman et al., travaillant à de faibles concentrations, les préconcentrent en amont respectivement grâce à des cartouches d'adsorbant à un lit (Tenax TA) [62] ou à trois lits (Carbotrap C, Carbotrap B, Carbosieve S-III) [61]. Sleiman et al. ont également recours à des cartouches de Tenax imprégné de PFPH (pentafluoro-phénylhydrazine) qui permettent de piéger le formaldéhyde et les autres composés carbonylés par dérivation suivant la réaction représentée sur la Figure 11 [61]. Pour le même type d'analyse, Quici et al. utilisent des cartouches imprégnées de DNPH (dinitro-phénylhydrazine) [63]. Mo et al. ont aussi recours à un PTR-MS (Spectromètre de Masse par Transfert de Protons) qui leur permet de détecter une large variété de composés organiques dont le formaldéhyde [62].

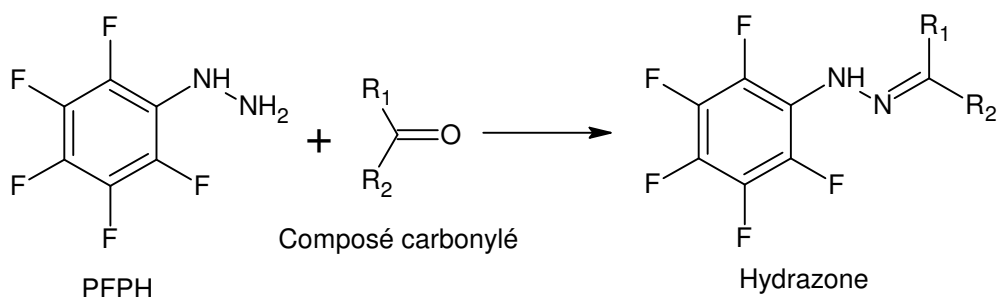


Figure 11 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la PFPH dans cartouche de prélèvement

- **Techniques pour l'analyse des composés adsorbés sur le photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique du toluène**

Dans la majorité des cas, les composés adsorbés sur le catalyseur sont tout d'abord extraits par des solvants tels que l'éther diéthylique, l'eau, le méthanol et le disulfure de carbone, puis analysés par chromatographie ionique [61], par GC/MS (GC couplé à un Spectromètre de Masse), par GC/FID ou par chromatographie en phase liquide (LC) couplée à un détecteur UV [56, 64]. Outre cette technique, Sleiman et al. désorbent aussi les composés en chauffant le photocatalyseur pour ensuite les analyser par GC/MS [61]. De même, Blount et Falconer utilisent la technique de l'Hydrogénation à Température Programmée (TPH) afin d'hydrogéner l'ensemble des composés adsorbés sur le catalyseur [57]. Cette technique permet de saturer les composés. Leurs produits de dégradation sont moins retenus par le photocatalyseur et se désorbent donc plus facilement. Les composés adsorbés sont ainsi identifiés par l'intermédiaire de leurs produits de dégradation.

- **Techniques pour l'analyse du dioxyde de carbone**

Plusieurs techniques sont utilisées pour analyser le dioxyde de carbone. Le choix est effectué en fonction de la gamme de concentration attendue en dioxyde de carbone. Dans le cas de concentrations en toluène élevées, supérieures à 100 ppm, Blount et Falconer et Einaga et al. analysent le CO₂ par GC/TCD (GC couplé à un Détecteur à Conductibilité Thermique) [57, 58]. Avec des concentrations initiales en toluène beaucoup plus faibles, 120 ppb, Sleiman et al. ont recours à un GC muni d'un détecteur à ionisation d'hélium par décharge pulsée (PDPID pour Pulsed Discharge Photoionization Detector), d'une vanne 10 voies et de deux colonnes chromatographiques remplies [61].

Le principe du PDPID réside sur l'ionisation des composés par le biais de photons de haute énergie ; les photons de haute énergie sont produits par la relaxation d'hélium ayant été excité dans une décharge électrique réalisée entre deux électrodes. Les composés ionisés sont ensuite recueillis sur une électrode collectrice. Ils créent ainsi un courant qui permet de les détecter [71, 72]. Il est à noter que cet instrument peut aussi être utilisé pour l'analyse du formaldéhyde et de composés oxygénés plus lourds [73-77]. Pour le formaldéhyde, la limite de détection n'est que de quelques dizaines de ppt. Dans le cas de l'analyse de CO et CO₂ par cette technique, Sleiman et al. sont techniquement contraints de se placer dans les conditions opératoires très éloignées de celle classiquement retenues pour l'oxydation photocatalytique

[61]. En effet, lors des mesures de CO et CO₂, les dégradations du toluène sont effectuées sous une atmosphère constituée majoritairement d'hélium et contenant seulement 2% d'oxygène.

I.E.1.g Conclusion

Les études sur l'oxydation photocatalytique du toluène sont nombreuses. Un certain nombre d'entre elles ont déjà identifiées les principaux intermédiaires réactionnels de réaction et dévoilées les grandes lignes du mécanisme réactionnel. L'oxydation photocatalytique du toluène est initiée soit sur le groupement méthyle, soit sur le cycle aromatique. L'attaque sur le groupement méthyle est privilégiée ; elle mène à la formation du benzaldéhyde, intermédiaire réactionnel majoritaire. Le benzène, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique sont aussi formés.

Certains aspects de l'oxydation photocatalytique du toluène restent à éclaircir, comme, par exemple, la désactivation du catalyseur ou l'influence de l'humidité. Sur ces points, les observations diffèrent selon les concentrations initiales en toluène. D'une part, il est possible que la désactivation n'intervienne que pour des concentrations en toluène élevées, supérieures à la ppm. D'autre part, l'effet de l'humidité semble aussi dépendre de la concentration en toluène. Les radicaux HO[•] issus de l'eau permettraient une oxydation plus avancée à concentration élevée, alors qu'à faible concentration, ils se fixeraient sur le cycle aromatique et inhiberaient la minéralisation.

Les systèmes analytiques utilisés sont généralement basés sur la chromatographie. Cependant, pour analyser des faibles concentrations, des techniques analytiques moins courantes telles que le prélèvement sur cartouche d'adsorbant, le PTR-MS ou le détecteur PDPID sont nécessaires.

I.E.2 Oxydation photocatalytique du n-décane : étude bibliographique

I.E.2.a Introduction

Le n-décane est un composé inflammable, nocif et dangereux pour l'environnement. Il provoque des irritations chez l'animal. Sa concentration létale 50 (CL50) est de 8 785 ppm pour quatre heures [78, 79]. En Suède, des Valeurs Limites d'Exposition Professionnelles ont été déterminées. La Valeur Limite pour une courte durée, souvent 15 minutes, est de 500 mg.m⁻³ (85 ppm) et celle pour une longue durée, plusieurs heures, est de 350 mg.m⁻³ (59 ppm) [80].

Le n-décane est présent dans certaines coupes de pétrole. Dans l'air intérieur, les sources possibles sont le white-spirit, les colles pour sol, les cires, les vernis à bois, les nettoyants pour sol, les moquettes et les tapis [8]. L'OQAI a mesuré des concentrations

moyennes de 0,9 ppb dans l'intérieur des logements (Tableau 3 partie I.B.3 p. 11). Celles-ci dépassaient rarement 9 ppb. C'est tout de même l'un des alcanes les plus concentrés dans l'air intérieur. La campagne de l'OQAI a montré également que l'air intérieur contient plus de n-décane que l'air extérieur. Les sources de n-décane responsables de la contamination de l'air intérieur sont donc bien à l'intérieur des résidences.

Très peu d'auteurs ont étudié l'oxydation photocatalytique du n-décane [81-84]. Cependant, les études sur d'autres alcanes permettent de prévoir des tendances générales vis-à-vis de l'oxydation photocatalytique pour cette famille de composés et donc sur le n-décane [85].

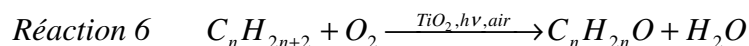
I.E.2.b Intermédiaires réactionnels de l'oxydation photocatalytique du n-décane

Les études de Nakamura et Sato [83] et Balcerski et al. [81] sont assez semblables. En effet, elles consistent toutes les deux à déposer des faibles quantités de n-décane à la surface d'un photocatalyseur et à analyser en continu cette surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion diffuse (DRIFT pour Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). Ces analyses permettent de connaître les liaisons qui composent les molécules formées mais pas d'identifier les composés. Après injection de n-décane à la surface de TiO_2 , à partir d'une minute d'irradiation, Balcerski et al. observent la formation d'eau et de pics caractéristiques de la liaison C-O à la surface de TiO_2 [81]. La première étape est donc l'élimination d'hydrogène de la molécule de n-décane conduisant à la formation d'eau. Le dioxyde de carbone et des composés carbonylés n'apparaissent qu'après 5 à 20 min d'irradiation, avec la détection de liaisons C=O. Nakamura et Sato ont aussi observé la formation de composés avec des liaisons C=O, O-H, lors de l'oxydation photocatalytique du n-décane [83]. Les composés formés majoritairement sont donc des cétones et/ou des aldéhydes. La formation d'alcools est aussi possible.

Lors de la dégradation d'autres alcanes, des cétones et des aldéhydes ont également été retrouvés en tant qu'intermédiaires réactionnels. Lors de la dégradation d'alcanes de C_2 à C_8 , Djeghri et al. les ont ainsi identifiés comme intermédiaires réactionnels majoritaires [85]. De même, durant la dégradation photocatalytique de l'heptane, Shang et al. ont noté la formation de propanal, de butanal, de 3-heptanone, de 4-heptanone et de monoxyde de carbone et supposent que des heptènes pourraient également être formés [86].

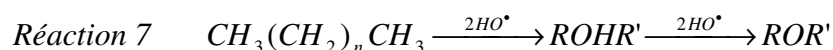
I.E.2.c Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du n-décane

De manière générale, lors d'un traitement par photocatalyse, les alcanes sont dégradés suivant la *Réaction 6*, ce qui conduit à la formation d'aldéhydes, de cétones et d'eau [87].



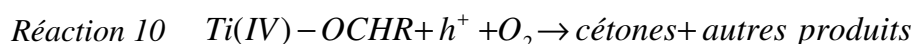
Les alcanes sont des molécules saturées. Leurs carbones ont donc peu de différences entre eux. Cependant, l'oxydation de ces carbones suit un ordre bien précis. Djeghri et al. [85] ont ainsi montré que la priorité réactionnelle au cours de l'oxydation photocatalytique des carbones des alcanes est le suivant : carbone tertiaire, carbone secondaire, carbone primaire. Cette priorité s'explique par les différences de densités électroniques et d'encombrements stériques entre les différents types de carbones. Cet ordre dans l'oxydation des carbones tend à montrer que les cétones sont formées en premier, suivies des aldéhydes.

L'étude de Shang et al. [86] sur l'oxydation photocatalytique de l'heptane confirme cela. En effet, ils montrent que l'heptane se transforme tout d'abord en 3-heptanol et en 4-heptanol. Les alcools étant en général très sensibles à l'oxydation photocatalytique, ces deux alcools réagissent très rapidement pour donner la 3-heptanone et la 4-heptanone selon la *Réaction 7*. Les alcools peuvent aussi se déshydrater pour donner des alcènes. Ces cétones et ces alcènes sont ensuite oxydés au niveau de leur groupement fonctionnel et transformés en aldéhydes. L'heptane aboutit ainsi à la formation de propanal et de butanal.

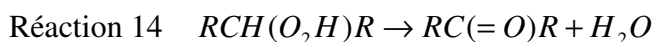
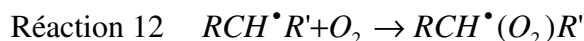
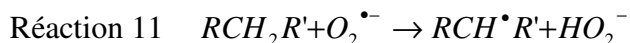


Pour Balcerski et al. [81], le n-décane peut aboutir à la formation de cétones de deux manières différentes. :

(i) Première possibilité, les radicaux HO^\bullet de surface arrachent au n-décane un atome d'hydrogène au centre de la molécule. Comme l'indique la *Réaction 8*, le n-décane serait ainsi transformé en radical alkyle. Celui-ci se lie ensuite à un atome d'oxygène présent à la surface de TiO_2 (*Réaction 9*). Il est ainsi oxydé en cétones et en autres produits (*Réaction 10*).



(ii) La deuxième voie possible est l'attaque par un radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, produit par l'oxydation de l'oxygène de l'air (*Réaction 5*), comme le montre la *Réaction 11*. Le radical alkyle ainsi formé réagit avec des molécules d'oxygène (*Réaction 12*) puis une molécule de n-décane pour former une molécule instable $RCH(O_2H)R'$ (*Réaction 13*). La molécule étant instable, elle se dissocie rapidement en cétone et en eau (*Réaction 14*).



Dans les études traitant des alcanes, le devenir des composés carbonylés formés n'est pas précisé. Néanmoins, l'oxydation photocatalytique des composés carbonylés est bien connue. Elle aboutit à la formation d'intermédiaires réactionnels eux-mêmes carbonylés mais avec des nombres de carbone moindres. Des acides carboxyliques sont aussi produits. A titre d'exemple, lors de l'oxydation photocatalytique du butyraldéhyde, Ye et al. [88] détectent, en phase gazeuse, le propionaldéhyde et l'acétaldéhyde, et, en phase adsorbée, les acides butyrique, propionique et acétique.

I.E.2.d Conclusion

A l'issue de cette étude bibliographique du décane, un important constat est que la dégradation photocatalytique du décane a été très peu étudiée alors qu'il est l'alcane le plus concentré dans l'air intérieur, avec l'undécane (cf. Tableau 3 partie I.B.3 p. 11) [8]. Malgré ce manque d'études, la dégradation photocatalytique des alcanes étant connue, le mécanisme réactionnel du décane peut être prédit. Une étude sur sa dégradation à la ppb permettrait cependant de confirmer ce mécanisme à des concentrations proches de celles de l'air intérieur. De plus, le décane possédant un grand nombre d'atomes de carbone, il pourrait être à l'origine d'une quantité importante d'intermédiaires réactionnels, ce qui justifie le choix de ce composé pour cette étude.

I.E.3 Oxydation photocatalytique du trichloréthylène : étude bibliographique

I.E.3.a Introduction

Le trichloréthylène (TCE) est classé cancérigène probable par l'International Agency for Research on Cancer (IARC). Il irrite la peau et les muqueuses, et il est toxique pour le système nerveux central : inhalé à de fortes teneurs (au-delà de 3 000 ppm), il peut entraîner le coma voire la mort en quelques minutes. De nombreux cas de maladies professionnelles ont été rapportés suite à une manipulation prolongée. Selon la réglementation européenne, son utilisation est interdite pour les particuliers à une concentration supérieure à 0,1 %. Ce produit est généralement utilisé pour le nettoyage à sec, pour le dégraissage en phase vapeur de métaux ou pour la synthèse organique [89, 90].

Il est présent dans l'air intérieur à des concentrations comprises entre 20 ppt et 4,8 ppb [8, 10, 91, 92]. Kirchner et al. ont cependant mesuré des concentrations atteignant 19 ppb

dans des cuisines [8]. Kagawa et al. a mesuré des concentrations en TCE similaires à l'extérieur et à l'intérieur [92] ; les sources de la pollution de l'air intérieur sont donc plutôt à l'extérieur. L'étude de Hodgson et Levin montre cependant que les concentrations du TCE dans l'air intérieur sont multipliées par quatre après plusieurs années de construction ; le trichloréthylène aurait donc tendance à s'accumuler dans l'air intérieur [91]. D'autre part, Kostianinen rapporte que le trichloréthylène fait partie des composés qui ont des concentrations plus élevées dans les maisons malsaines, dans lesquelles les personnes se plaignent de mauvaises odeurs ou du syndrome des bâtiments malsains (SBS), que dans les maisons saines [10]. De plus, les concentrations sont plus élevées dans les immeubles de bureaux que dans les logements de particuliers.

Il existe un grand nombre d'études sur l'oxydation photocatalytique du TCE [93-110]. Ceci s'explique par le fait que l'un des principaux intermédiaires réactionnels de sa dégradation est le phosgène [111-115]. Ce composé est un gaz extrêmement toxique qui fut utilisé comme arme chimique durant la première guerre mondiale. Il est irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'inhalation de ce composé peut causer un œdème pulmonaire. L'exposition à des concentrations élevées peut même entraîner la mort. Ses Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) à court terme et sur huit heures sont respectivement de 100 et 20 ppb [116, 117], des concentrations très faibles.

Les études sur la dégradation photocatalytique du TCE ont souvent pour but de limiter la formation de phosgène [111, 113, 118]. Cependant, toutes les études ont été réalisées avec des concentrations supérieures à la ppm. L'intérêt de faire une étude avec des concentrations en TCE inférieures à la ppm est de déterminer le rendement en phosgène à des concentrations proches de celles de l'air intérieur, qui ne dépassent pas les 20 ppb.

I.E.3.b Photolyse du trichloréthylène

Lors d'une étude de 2005, Mohseni a observé que le TCE est dégradé par photolyse pour des longueurs d'ondes de 185 et 200 nm mais pas au-delà de 245 nm [102]. Cela est confirmé par le spectre d'absorption du TCE dans l'UV, représenté sur la Figure 12 [119].

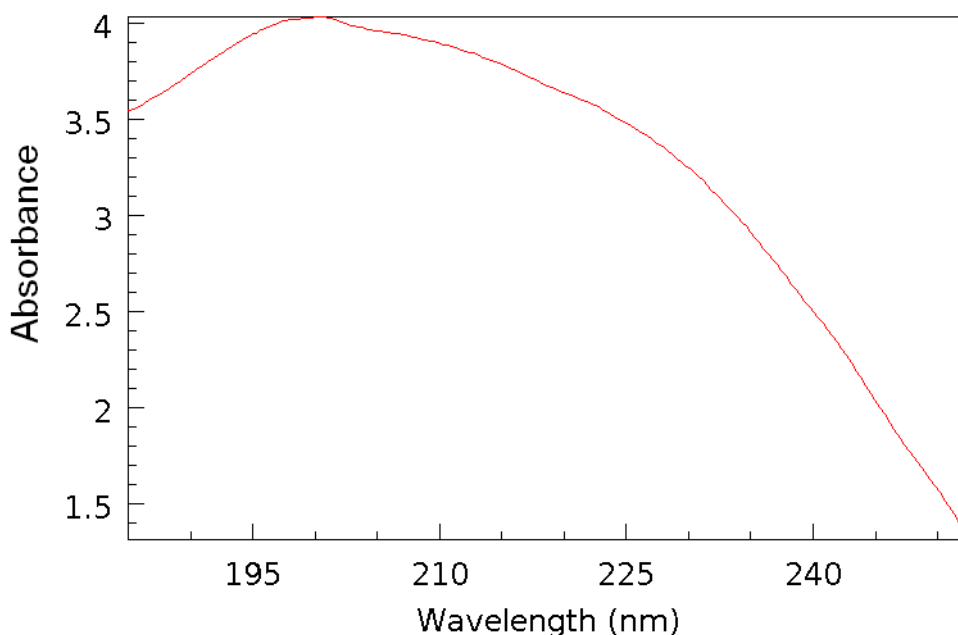


Figure 12 – Spectre d'absorption UV du trichloréthylène – D'après NIST Chemistry WebBook [119]

Dans son étude, Mohseni [102] compare l'efficacité de la photolyse sur une centaine de ppm de TCE à plusieurs longueurs d'onde (185, 200, 254 nm) avec celle de l'oxydation photocatalytique à plusieurs longueurs d'onde également (254, 365 nm). L'oxydation photocatalytique a été étudiée avec un photocatalyseur constitué de TiO_2 supporté par de la silice et en présence d'une humidité relative de 10-15 %. Mohseni observe que la vitesse de dégradation du trichloréthylène est plus élevée par photolyse, à des longueurs d'onde de 185 et 200 nm, que par oxydation photocatalytique. Ceci s'explique par l'absorption du rayonnement UV de la liaison C-Cl à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm.

La photolyse est plus efficace que l'oxydation photocatalytique pour l'élimination du trichloréthylène. Cependant, la photolyse conduit à la formation de quantités d'intermédiaires réactionnels supérieures.

I.E.3.c Cinétique de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène

Les vitesses de dégradation photocatalytique des composés chlorés tels que le trichloréthylène sont très élevées, plus élevées que celles d'autres composés tels que l'acétone, le méthanol ou le toluène [120]. Ceci est dû à la formation de radicaux Cl^\bullet . Ces radicaux sont plus réactifs que les radicaux HO^\bullet produits généralement à partir d'eau et qui imposent habituellement les vitesses de dégradation [110]. En mélangeant quelques dizaines de ppm de trichloréthylène à 20 ppm de toluène, Luo et Ollis arrivent à augmenter le taux de conversion du toluène de 20 à 99 % [101], probablement grâce aux radicaux Cl^\bullet .

La longueur d'onde des UV n'a pas d'influence sur la vitesse de dégradation. En effet, Mohseni obtient la même vitesse pour 254 nm et pour 365 nm [102]. Au contraire, l'humidité

a une influence sur la vitesse de dégradation du TCE [103]. Kim et Hong [120] déterminent que la vitesse maximale est atteinte avec une humidité relative de 11 % à 45 °C (10 000 ppm d'eau). Ainsi, pour une concentration initiale en TCE de 310 ppm, la vitesse augmente jusqu'à une humidité relative de 11 % et de 11 % à 42 %, elle diminue. En présence d'eau, les radicaux HO[•] sont plus nombreux et peuvent ainsi dégrader plus de COV mais aussi diminuer les recombinaisons entre les électrons et les trous photogénérés dans le TiO₂. Lorsque la quantité d'eau devient trop importante, l'eau entre en compétition avec le TCE pour l'adsorption sur les sites actifs et la dégradation du TCE est alors inhibée. Par contre, avec 1 ppm en TCE, Li Puma et al. observent que la vitesse diminue continûment lorsque l'humidité relative passe de 2 % à 100 % [109]. L'effet de l'humidité sur la vitesse de dégradation du trichloréthylène dépend donc d'autres paramètres tels que les caractéristiques du réacteur. L'oxygène semble aussi avoir une influence sur la cinétique. Ou et Lo déterminent ainsi un optimum pour la concentration d'oxygène. Cet optimum varie selon l'humidité relative [103].

I.E.3.d Dispositifs analytiques nécessaires aux expériences sur l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène

Les dispositifs analytiques utilisés généralement lors des expériences portant sur l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène sont conçus pour pouvoir détecter les composés chlorés et en particulier le phosgène et le chlorure de dichloroacétylène (DCAC), l'autre intermédiaire réactionnel majeur du trichloréthylène. Il existe deux types de dispositifs analytiques généralement utilisés :

- (i) Spectromètres Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) in-situ [111, 113, 118],
- (ii) Prélèvement par seringue à gaz d'un volume compris entre 25 et 500 µL suivi d'une analyse par GC avec FID ou MS [94, 103, 104, 111, 118].

Tanimura et al. utilisent, quant à eux, un piège cryogénique Chrompack de 4 mL pour prélever les COV [106]. Ceux-ci sont ensuite injectés dans un GC par chauffage du piège à 150 °C. Lors des analyses d'intermédiaires réactionnels, les températures utilisées ne dépassent généralement pas 180 °C, laissant supposer qu'ils sont thermosensibles.

Ces techniques ne sont pas applicables ici car, lors de ces précédentes études, les concentrations en phosgène et en DCAC généralement rencontrées sont toujours très élevées, de l'ordre de la centaine de ppm. Avec des concentrations inférieures à la ppm qui seront rencontrées durant cette étude, une préconcentration des échantillons d'air avant analyse s'impose. Pour cela, des cartouches de prélèvement peuvent être utilisées. Cependant, le prélèvement d'un composé tel que le phosgène nécessite un soin particulier car ce type de composé est volatil, sensible à la température et à l'hydrolyse, même en présence de traces d'eau. Les méthodes standards préconisent ainsi la dérivation pour le phosgène lors de la préconcentration de l'échantillon sur cartouche. Deux méthodes d'analyse par dérivation sont possibles ; elles se distinguent par leurs techniques de désorption :

- La méthode standard OSHA 61 préconise une dérivation par la 2-hydroxyméthylpiperidine (2-HMP) suivie d'une **désorption chimique** [121]. Ce type de désorption dilue l'échantillon et ne permet pas d'obtenir une sensibilité suffisante ; la limite de détection obtenue pour le phosgène par cette méthode est de 825 ppb pour 1 L de prélèvement.
- La **désorption thermique** permet d'augmenter la sensibilité étant donné que la totalité de l'échantillon est injectée. Muir et al. [122] ont testé la dérivation avec trois composés différents dont la 2-HMP suivie d'une désorption thermique. Ils ont cherché à optimiser les paramètres de l'analyse tels que la température de la désorption, le temps de désorption, la température de la ligne de transfert, etc. Ils ont ainsi observé que cette technique était parfaitement applicable. La Figure 13 représente les réactions qui interviennent dans les différentes dérivations qu'ils ont testées. Malgré des avantages pour cette dernière méthode d'analyse par dérivation, elle reste exigeante à mettre en œuvre. En effet, non seulement, la cartouche est imprégnée d'agent dérivant, mais elle doit aussi contenir un étalon interne tel que la triéthylamine [122] ou la diméthylformamide [121].

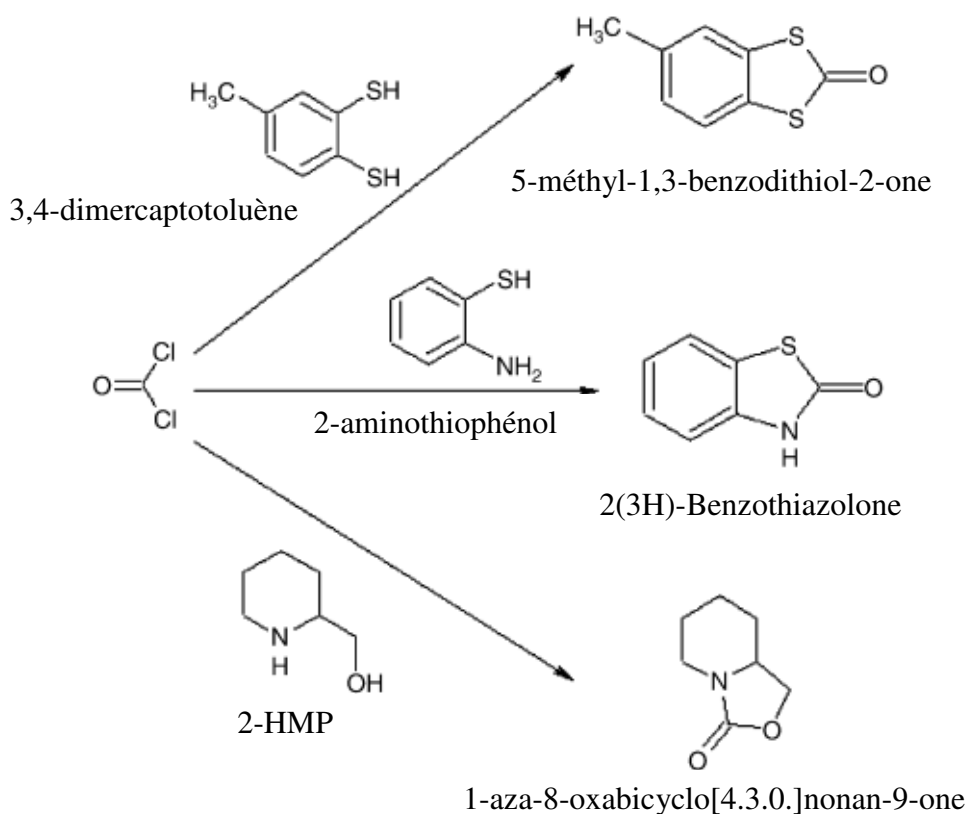


Figure 13 – Réactions de dérivation du phosgène – Muir et al. [122]

I.E.3.e Intermédiaires de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène

Le phosgène est le principal intermédiaire réactionnel comme cela a été indiqué précédemment (partie I.E.3.a p.34). Outre le phosgène, un autre intermédiaire toxique est souvent recherché : le chlorure de dichloroacétyle (DCAC) [94, 110-113, 115]. Il est moins toxique que le phosgène. Néanmoins, il est lacrymogène et corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. A l'instar du phosgène, l'inhalation peut causer un œdème pulmonaire et entraîner la mort. Cependant, il ne possède pas encore de VLEP [123].

La dégradation du TCE génère également de l'acide chlorhydrique et du dichlore [114], généralement cités dans les études mais rarement analysés. L'acide reste souvent à la surface du matériau photocatalytique et n'engendre donc pas un risque important pour la santé mais peut tout de même rentrer en jeu dans la désactivation du photocatalyseur [108]. Tanimura et al. évoquent sa transformation en radicaux Cl^\bullet par l'intermédiaire des radicaux HO^\bullet ou des trous photogénérés h^+ [106]. Le dichlore est gazeux et toxique mais ses VLEP sont plus élevées que celle du phosgène (500 ppb sur 8 heures et 1 ppm à court terme). Le dichlore ne peut être éliminé comme d'autres intermédiaires réactionnels car c'est un produit terminal de la dégradation photocatalytique des composés chlorés, au même titre que le CO_2 et l'eau.

D'autres intermédiaires réactionnels sont retrouvés plus ponctuellement et à plus faibles concentrations : le trichlorométhane (chloroforme) [102, 115], le tétrachlorure de méthane [102, 106], le dichloroacétaldéhyde [93], l'acide dichloroacétique [112], le chlorure oxalique [111, 112], le 1,1-dichloroéthane [111, 112], le chlorure de méthylène (dichlorométhane) [112] et le pentachlorure d'éthane [111, 112]. Par spectroscopie infra-rouge, Wang et al. détectent également le tétrahydrofurane, l'hexachloroéthane, des alcools, des esters ainsi que des aldéhydes [115].

Certaines études suivent l'évolution des concentrations en phosgène et en DCAC dans des réacteurs fermés statiques durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène. Le DCAC semble se former rapidement, avant le phosgène, puis, une fois que la majeure partie du trichloréthylène initial est convertie, sa concentration a tendance à diminuer [103, 113]. Quant au phosgène, il se forme très lentement. Puis, après la disparition totale du trichloréthylène, soit sa concentration continue à augmenter soit elle reste constante [102]. La Figure 14 montre les profils temporels des concentrations du trichloréthylène, du phosgène et du DCAC obtenus par Ou et Lo [103].

Figure 14- Evolution temporelle des concentrations du TCE, du phosgène et du DCAC au cours de la dégradation photocatalytique du TCE (RH = 25 %) - D'après Ou et Lo [103]

De plus, les quantités de phosgène et de DCAC formées sont élevées par rapport à la concentration initiale en TCE. Par exemple, Hewer et al., avec une alimentation continue en TCE à une concentration de 90 ppm, obtiennent une sélectivité en phosgène comprise entre 15 % et 40 % [113]. De même, Mohseni observe que le pic correspondant à la concentration maximale du DCAC correspond à 75 % de la quantité initiale du trichloréthylène [102]. Pour Ou et Lo, 30 à 83 % du TCE est transformé en DCAC et moins de 15 % en phosgène [103].

Ces tendances peuvent être influencées par certains paramètres. Ainsi, en 2009, Hewer et al. étudient l'influence de la quantité de TiO_2 déposé sur du SiMgO_x , un matériau particulièrement adsorbant [113]. Ils observent que plus la quantité de TiO_2 déposée est importante, plus la vitesse de dégradation du TCE est élevée mais aussi plus les quantités de phosgène et de DCAC formées augmentent. Le TiO_2 formerait une couche isolant le SiMgO_x et empêcherait les intermédiaires réactionnels de s'y adsorber pour être dégradés. Au contraire, si le matériau adsorbant est mélangé avec le TiO_2 , les intermédiaires réactionnels ont plus de facilité à s'adsorber ; ils sont alors plus facilement éliminés [105].

En 2005, Mohseni, qui travaille avec une alimentation continue en trichloréthylène et du TiO_2 sur un support de SiO_2 , ne retrouve que du phosgène [102]. Le DCAC n'est présent en sortie du réacteur que lors de la photolyse du trichloréthylène. Par photocatalyse, il s'adsorberait à la surface du photocatalyseur, adsorption facilitée par la présence d'un support de silice. Etant donné qu'il absorbe très bien le rayonnement UV et qu'il peut s'hydrolyser en présence d'eau, le DCAC serait alors rapidement dégradé.

En 2007, Ou et Lo travaillent, quant à eux, avec 80 ppm de TCE, du TiO_2 déposé sur de la silice et un réacteur fermé de 2 L [103]. Ils observent la formation de phosgène et de DCAC. Ils étudient l'influence de l'humidité relative et de la concentration en O_2 . Ils remarquent que ces paramètres font varier de la même façon les vitesses de disparition du trichloréthylène et du DCAC. L'eau diminue la vitesse de disparition des deux composés. Cependant, elle diminue également la quantité maximale de DCAC formé. Celle-ci atteint un maximum pour une concentration en O_2 de 3,53 mM (8,5 %). Il est à noter aussi que,

généralement, le trichloréthylène a une vitesse de disparition plus élevée que le DCAC ; le DCAC ne disparaît donc pas tout de suite après la disparition du trichloréthylène. Contrairement au DCAC, le phosgène n'a pas le même comportement que le TCE par rapport à l'humidité et à la concentration en O_2 . En effet, plus la concentration en eau est importante dans l'air, plus la concentration en phosgène tend à augmenter dans le temps. En air sec, elle atteint rapidement un plateau. De même, la formation du phosgène est inhibée lorsque la concentration en oxygène augmente.

Rodrigues et al. étudient la dégradation photocatalytique du TCE sous UV et sous lumière visible avec un matériau constitué de Cr-Al-MCM-41[104]. Ils retrouvent en phase gazeuse le DCAC, le phosgène et CO_2 . Après plus de six heures d'expérience, ils parviennent à observer la disparition totale du phosgène qui engendre la formation, à la surface du photocatalyseur, de l'acide chlorhydrique.

En 2005, Tanimura et al. ont réussi à abaisser les quantités d'intermédiaires réactionnels chlorés formés en mélangeant le TiO_2 avec des métaux tels que Cu ou $Ca(OH)_2$ [106]. Ces métaux piègent les radicaux Cl^\bullet , radicaux responsables de la rapidité de la dégradation du composé initial mais qui interviennent également dans le mécanisme de formation du phosgène et du DCAC. Le piégeage d'une partie de ces radicaux provoquerait la diminution de la conversion du TCE, mais l'augmentation du taux de minéralisation.

I.E.3.f Mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène est présenté dans de nombreux articles [98, 102-104, 111, 112, 115]. Il comprend deux voies différentes : l'une initiée par les radicaux HO^\bullet issus de l'eau et l'autre initiée par les radicaux Cl^\bullet [104, 106, 109, 115, 124]. Malgré la supériorité numérique des radicaux HO^\bullet par rapport aux radicaux Cl^\bullet , la dégradation du TCE est initiée majoritairement par les radicaux Cl^\bullet . Cela est expliqué par la plus forte réactivité de ces radicaux avec le trichloréthylène par rapport aux radicaux HO^\bullet ($k_{Cl^\bullet+TCE} \approx 7.10^{-11} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$; $k_{HO^\bullet+TCE} \approx 2.10^{-12} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ [125]). Cependant, la première voie alimente au départ le système en radicaux Cl^\bullet . Elle est donc indispensable à la deuxième voie. La Figure 15 montre les premières étapes de la voie initiée par les radicaux HO^\bullet , conduisant à la formation des radicaux Cl^\bullet .

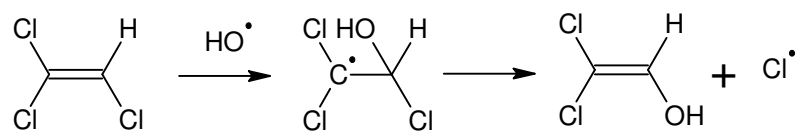


Figure 15 – Initiation de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène par les radicaux HO^\bullet - D'après Tanimura et al. [106]

En 2007, Ou et Lo proposent un mécanisme réactionnel pour la voie initiée par les radicaux Cl^\bullet [103]. L'initiation de cette voie à la surface de TiO_2 serait due à la création de

liaisons faibles entre les trous photogénérés dans TiO_2 et les électrons de la double liaison. Le TCE ainsi privé de sa double liaison est plus facilement attaqué par un radical Cl^\bullet . Il donne alors un radical pentachloré. La Figure 16 montre cette initiation.

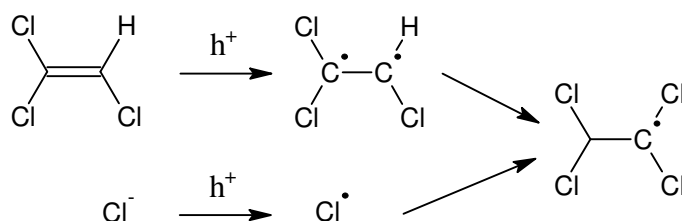


Figure 16 – Initiation de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène par les radicaux Cl^\bullet – D’après Ou et Lo [103]

Cette initiation est suivie de l’addition d’ O_2 sur le radical $\text{CCl}_2\text{CCl}_2^\bullet$ pour former un radical RO_2^\bullet [102, 103]. Ce radical RO_2^\bullet perdrait ensuite, par le mécanisme de Russel, un atome d’oxygène pour former un radical RO^\bullet [98]. Cette partie du mécanisme est présentée sur la Figure 17.

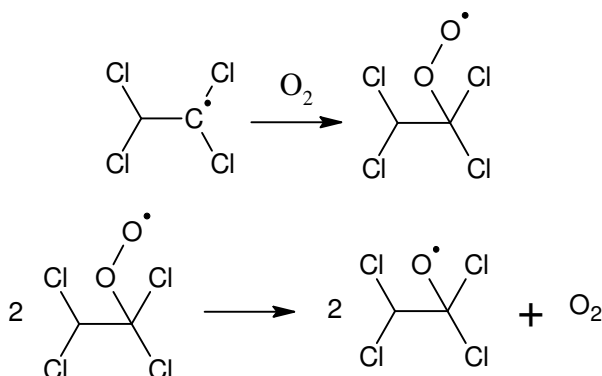


Figure 17 – Mécanisme de Russel intervenant durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – D’après Hedegüs et Dombi [98]

Puis le radical RO^\bullet peut (i) soit se recombiner pour former le DCAC qui peut s’adsorber à la surface de TiO_2 en formant l’acide dichloroacétique (DCAA) et l’anion dichloroacétate [126] (ii) soit se couper en deux pour former le phosgène et un radical CHCl_2^\bullet [102, 103, 106]. La première possibilité est très majoritaire, si ce n’est totale. En effet, Ou et Lo montrent que le DCAC, contrairement au phosgène, suit le même profil que le TCE lorsque l’humidité ou la concentration en O_2 varie [103]. Le DCAC provient donc directement de l’oxydation du TCE contrairement au phosgène. Pour attester cela, Ou et Lo ont aussi étudié la dégradation photocatalytique du DCAC en tant que composé initial. Le phosgène est aussi identifié et provient donc majoritairement de l’attaque de radicaux Cl^\bullet sur le DCAC, du DCAA et de l’anion dichloroacétate, comme représenté sur la Figure 18.

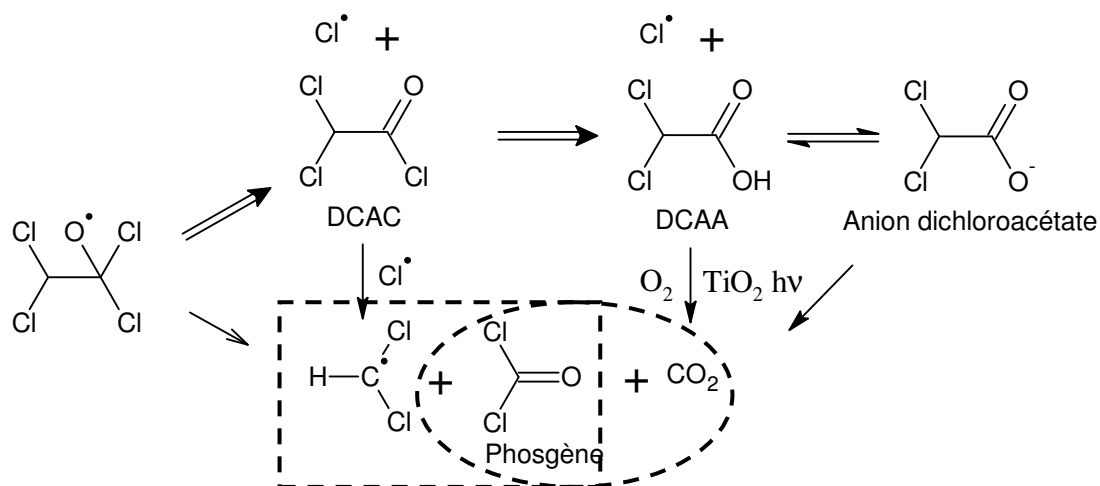


Figure 18 – Réactions de formation du phosgène et du DCAC durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – Ou et Lo [103]

Le radical CHCl_2^\bullet est ensuite attaqué par un radical Cl^\bullet pour donner soit le trichlorométhane soit un autre radical chloré $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, du dichlore et du dioxyde de carbone, comme le montre la Figure 19.

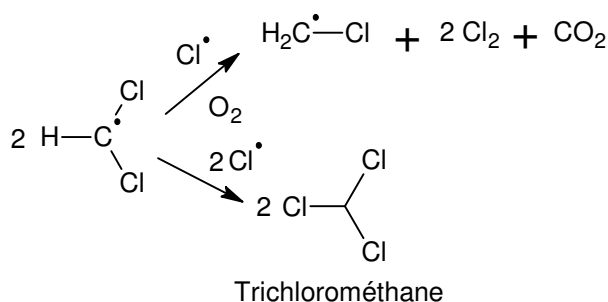


Figure 19 – Réactions de formation du trichlorométhane et du dichlore lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – Amama et al. [111]

Le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ réagit ensuite soit avec l'eau pour former l'époxyde $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, soit avec un radical Cl^\bullet pour donner le dichlorométhane. Cette dernière réaction n'a été proposée que pour le mécanisme de l'oxydation photocatalytique du cis-1,2-dichloroéthylène [124]. Cette étape est représentée par la Figure 20.

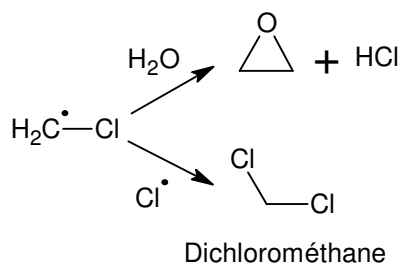


Figure 20 – Réactions de formation du dichlorométhane et de l'acide chlorhydrique – Amama et al. [111]

I.E.3.g Conclusion

Les études sur l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène sont nombreuses mais sont souvent réalisées avec des concentrations très éloignées de celles qui sont retrouvées dans l'air intérieur. Le manque d'études à l'échelle de la ppb est manifeste. Cependant, pour travailler à cette échelle de concentrations, le développement analytique semble nécessaire, en particulier pour certains intermédiaires réactionnels comme le phosgène.

En outre, un grand nombre d'études pointe le problème de la formation d'intermédiaires réactionnels extrêmement toxiques, le phosgène et le DCAC. Leur formation est d'autant plus préoccupante que les concentrations formées peuvent atteindre les concentrations initiales de TCE et que le phosgène est peu sensible à la photocatalyse. Néanmoins, certains paramètres tels que l'humidité relative, l'oxygène, la nature du matériau photocatalytique peuvent modifier ces quantités formées et augmenter le taux de minéralisation du TCE. Dans cette partie du rapport, un mécanisme réactionnel a été rapporté. Il montre bien que les radicaux Cl^\bullet jouent un grand rôle dans la formation des intermédiaires réactionnels. Si ces radicaux sont éliminés, la vitesse de dégradation diminue mais la minéralisation augmente.

Dans cette thèse, deux objectifs sont donnés pour l'étude de la dégradation photocatalytique du TCE : (i) développer une ou des méthodes d'analyse pour quantifier le phosgène et le DCAC ; (ii) étudier l'influence de paramètres tels que l'humidité relative, la concentration initiale et la présence d'autres COV sur les quantités de phosgène et de DCAC formées.

I.F Conclusion sur l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis d'établir un bilan sur la pollution de l'air intérieur. Cette pollution nécessite un traitement tel que l'oxydation photocatalytique. Cependant, suite à un rappel du principe de la photocatalyse hétérogène, cette étude bibliographique a montré que cette technique met en jeu des mécanismes complexes d'oxydoréduction qui aboutissent à la formation de sous-produits. Cependant, les études menées jusqu'à présent ont majoritairement été réalisées avec des concentrations supérieures à la ppm, bien supérieures aux concentrations typiques de l'air intérieur. Sur cette base, l'objectif de l'étude a été cadré. L'étude sera notamment réalisée avec des concentrations proches des concentrations inférieures à la ppm, plus proches de la réalité. Trois COV modèles ont également été sélectionnés : le toluène, le n-décane et le trichloréthylène. La dernière partie de ce chapitre a porté sur les dégradations photocatalytiques de ces composés.

Beaucoup de travaux de recherche ont d'ores et déjà porté sur l'oxydation photocatalytique du toluène. Celle-ci est désormais bien comprise. Elle débute par une

première attaque sur le toluène, transformant celui-ci en radical. Il conserve dans cette première phase son aromaticité et forme des intermédiaires tels que le benzaldéhyde ou l'acide benzoïque. Dans une seconde phase, le cycle aromatique est attaqué et le nombre de carbones constituant les composés formés diminue, jusqu'à minéralisation. Des sous-produits oxygénés aliphatiques tels que des aldéhydes ou des acides carboxyliques sont ainsi également formés. L'oxydation photocatalytique du n-décane a été très peu étudiée à ce jour. Cependant, le n-décane semble pouvoir former un grand nombre de composés carbonylés. Le trichloréthylène, quant à lui, a un mécanisme de dégradation qui génère en grandes quantités du phosgène et du chlorure de dichloroacétylène, des composés très toxiques.

Ces connaissances, acquises au cours d'études antérieures, seront utiles pour valider les résultats des expériences. Cependant, les conditions expérimentales utilisées au cours de la plupart de ces études sont particulièrement différentes de celles mises en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse puisque les réactions photocatalytiques sont étudiées, dans ce travail, pour des concentrations initiales en polluant de l'ordre de la ppb. Afin de mener à bien ce travail de thèse, un dispositif expérimental et des méthodes analytiques bien spécifiques ont été développés et sont présentés dans le chapitre II.

Figures du chapitre I

Figure 1 – Schéma des structures cristallines des formes (a) anatase et (b) rutile de TiO_2	16
Figure 2 - Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène [32].....	17
Figure 3 - Intermédiaire réactionnels majoritaires formés au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène.....	23
Figure 4 - Première étape du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du toluène, voies majoritaire et minoritaires	24
Figure 5 - Addition d'oxygène sur le radical benzyle lors de l'oxydation photocatalytique du toluène	25
Figure 6 - Réaction de Russel intervenant durant l'oxydation photocatalytique du toluène ...	25
Figure 7 - Oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque lors de l'oxydation photocatalytique du toluène.....	26
Figure 8 - Dissociation de l'acide benzoïque en benzène et dioxyde de carbone : réaction de photo-Kolbe lors de l'oxydation photocatalytique du toluène	26
Figure 9 - Addition d'un pont oxygéné sur le toluène lors de l'oxydation photocatalytique du toluène	26
Figure 10 - Addition d'un groupement hydroxyle sur un composé benzylique lors de l'oxydation photocatalytique du toluène	27
Figure 11 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la PFPH dans cartouche de prélèvement	30
Figure 12 – Spectre d'absorption UV du trichloréthylène – D'après NIST Chemistry WebBook [119]	36
Figure 13 – Réactions de dérivation du phosgène – Muir et al. [122]	38
Figure 14- Evolution temporelle des concentrations du TCE, du phosgène et du DCAC au cours de la dégradation photocatalytique du TCE (RH = 25 %) - D'après Ou et Lo [103].....	40
Figure 15 – Initiation de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène par les radicaux HO^\bullet - D'après Tanimura et al. [106]	41
Figure 16 – Initiation de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène par les radicaux Cl^\bullet - D'après Ou et Lo [103].....	42
Figure 17 – Mécanisme de Russel intervenant durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – D'après Hedegüs et Dombi [98]	42
Figure 18 – Réactions de formation du phosgène et du DCAC durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – Ou et Lo [103]	43
Figure 19 – Réactions de formation du trichlorométhane et du dichlore lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène – Amama et al. [111].....	43
Figure 20 – Réactions de formation du dichlorométhane et de l'acide chlorhydrique – Amama et al. [111]	43

Tableaux du chapitre I

Tableau 1 – Liste des substances hiérarchisées en vue de leur surveillance dans l'air intérieur (OQAI) [3].....	8
Tableau 2 – Valeurs Guides de la Qualité de l'Air Intérieur (VGAI) proposées par l'AFSSET pour les substances prioritaires [6].....	11

Tableau 3 - Principaux composés organiques volatils dans l'air intérieur des résidences principales en France, d'après Kirchner <i>et al.</i> [8]	12
Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels linéaires retrouvés par Mo et al. [62] lors de la dégradation photocatalytique du toluène.....	24

Références du chapitre I

1. Mosqueron, L. and Nedellec, V., Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. *Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*, 2002. Rapport final.
2. Alméras, C., Hiérarchisation sanitaire des polluants de l'environnement intérieur: mise à jour pour le cas des logements et extrapolation à d'autres environnements intérieurs. *Observatoire de la qualité de l'air intérieur*, 2010. Note de synthèse.
3. Mosqueron, L. and Nedellec, V., Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur: application aux phtalates, parafines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkyl phénols et retardateurs de flamme bromés. *Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*, 2005. Rapport final.
4. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Polluants prioritaires [En ligne]. Disponible sur <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=182> (consulté le 06/11/2011).
5. European Commission - Joint Research Centre, INDEX - Critical Appraisal of the Setting and Implementation of Indoor Exposure Limits in the EU. *Final report*, 2005.
6. Agence nationale de sécurité sanitaire, Air intérieur: valeurs guides [En ligne]. Disponible sur <http://www.afsset.fr/index.php?pageid=829&parentid=424> (consulté le 06/11/2011).
7. Santé, O.M.d.I., WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. 2010.
8. Kirchner, S., Arenes, J.-F., Cochet, C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias, P., Gregoire, A., Jedor, B., Lucas, J.-P., Pasquier, N., Pignernet, M., and Ramalho, O., Campagne Nationale Logements: Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français. *Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*, 2007. Rapport Final.
9. Obee, T.N. and Brown, R.T., TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environmental Science & Technology*, 1995. 29(5): p. 1223.
10. Kostianinen, R., Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses. *Atmospheric Environment*, 1995. 29(6): p. 693-702.
11. Gallego, E., Roca, X., Perales, J.F., and Guardino, X., Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments. *Journal of Environmental Sciences*, 2009. 21(3): p. 333.
12. Hun, D.E., Corsi, R.L., Morandi, M.T., and Siegel, J.A., Formaldehyde in residences: long-term indoor concentrations and influencing factors. *Indoor Air*, 2010. 20(3): p. 196.
13. Meininghaus, R., Kouniali, A., Mandin, C., and Cicoella, A., Risk assessment of sensory irritants in indoor air--a case study in a French school. *Environment International*, 2003. 28(7): p. 553.
14. Zuraimi, M.S., Roulet, C.A., Tham, K.W., Sekhar, S.C., David Cheong, K.W., Wong, N.H., and Lee, K.H., A comparative study of VOCs in Singapore and European office buildings. *Building and Environment*, 2006. 41(3): p. 316.
15. Stranger, M., Potgieter-Vermaak, S.S., and Van Grieken, R., Comparative overview of indoor air quality in Antwerp, Belgium. *Environment International*, 2007. 33(6): p. 789.
16. Allen, A.G. and Miguel, A.H., Indoor organic and inorganic pollutants: In-situ formation and dry deposition in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, 1995. 29(23): p. 3519.

17. Heavner, D.L., Morgan, W.T., and Ogden, M.W., Determination of volatile organic compounds and respirable suspended particulate matter in New Jersey and Pennsylvania homes and workplaces. *Environment International*, 1996. 22(2): p. 159.
18. Righi, E., Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Ciccarese, V., and Predieri, G., Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy). *The Science of The Total Environment*, 2002. 286(1-3): p. 41.
19. Báez, A., Padilla, H., García, R., Torres, M.d.C., Rosas, I., and Belmont, R., Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. *The Science of The Total Environment*, 2003. 302(1-3): p. 211.
20. Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M., and Cao, J.J., Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2003. 37(1): p. 73.
21. Saarela, K., Tirkkonen, T., Laine-Ylijoki, J., Jurvelin, J., Nieuwenhuijsen, M.J., and Jantunen, M., Exposure of population and microenvironmental distributions of volatile organic compound concentrations in the EXPOLIS study. *Atmospheric Environment*, 2003. 37(39-40): p. 5563.
22. Herrmann, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 1999. 53(1): p. 115-129.
23. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995. 95(1): p. 69.
24. Rajeshwar, K., De Tacconi, N.R., and Chenthamarakshan, C.R., Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(9): p. 2765-2782.
25. Biswas, S., Hossain, M.F., Takahashi, T., Kubota, Y., and Fujishima, A., Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO₂ thin film. *Physica status solidi (a)*, 2008. 205(8): p. 2028.
26. Fujishima, A. and Zhang, X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(5-6): p. 750.
27. Li, D. and Haneda, H., Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003. 160(3): p. 203-212.
28. Liqiang, J., Baifu, X., Fulong, Y., Baiqi, W., Keying, S., Weimin, C., and Honggang, F., Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 275(1-2): p. 49-54.
29. Ollis, D.F., Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 2000. 3(6): p. 405-411.
30. Bamwenda, G.R., Uesigi, T., Abe, Y., Sayama, K., and Arakawa, H., The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 205(1-2): p. 117-128.
31. Wu, C., Yue, Y., Deng, X., Hua, W., and Gao, Z., Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 2004. 93-95: p. 863-869.
32. Thévenet, F., Elimination et mécanismes de dégradation de l'acétylène par couplage plasma froid / photocatalyse. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1*, 2006.
33. Mills, A. and Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997. 108(1): p. 1-35.

34. Peral, J., Domènech, X., and Ollis, D.F., Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1997. 70(2): p. 117.
35. Fujishima, A. and Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972. 238(5358): p. 37.
36. Hussein, F.H., Pattenden, G., Rudham, R., and Russell, J.J., Photo-oxidation of alcohols catalysed by platinised titanium dioxide. *Tetrahedron Letters*, 1984. 25(31): p. 3363-3364.
37. Nishimoto, S., Ohtani, B., Yoshikawa, T., and Kagiya, T., Photocatalytic conversion of primary amines to secondary amines and cyclization of polymethylene-.alpha.omega.-diamines by an aqueous suspension of titanium(IV) oxide/platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. 105(24): p. 7180-7182.
38. Courbon, H., Formenti, M., and Pichat, P., Study of oxygen isotopic exchange over ultraviolet irradiated anatase samples and comparison with the photooxidation of isobutane into acetone. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002. 81(6): p. 550-554.
39. Courbon, H., Herrmann, J.M., and Pichat, P., Effect of platinum deposits on oxygen adsorption and oxygen isotope exchange over variously pretreated, ultraviolet-illuminated powder titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002. 88(22): p. 5210-5214.
40. Herrmann, J.M., Guillard, C., and Pichat, P., Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 1993. 17(1-2): p. 7-20.
41. Rincón, A.G., Pulgarin, C., Adler, N., and Peringer, P., Interaction between E. coli inactivation and DBP-precursors -- dihydroxybenzene isomers -- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. 139(2-3): p. 233-241.
42. Anpo, M., Nomura, T., Shioya, Y., Che, M., Murphy, D., and Giamello, E., *De-NO_x-ING Photocatalysis - Excited States of Copper Ions Anchored onto Zeolite and Their Role in Photocatalytic Decomposition of no at 275 K*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1993, Elsevier. p. 2155.
43. Kamat, P.V. and Meisel, D., Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002. 7(5-6): p. 282.
44. Vinodgopal, K., Hua, X., Dahlgren, R.L., Lappin, A.G., Patterson, L.K., and Kamat, P.V., Photochemistry of Ru(bpy)₂(Dcbpy)₂⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ Surfaces - An Insight into the Mechanism of Photosensitization. *Journal of Physical Chemistry*, 1995. 99(27): p. 10883-10889.
45. Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J., and Zhao, R., Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 2009. 43(14): p. 2229-2246.
46. Hodgson, A.T., Destailats, H., Hotchi, T., and Fisk, W.J., Evaluation of a Combined Ultraviolet Photocatalytic Oxidation (UVPCO)/Chemisorbent Air Cleaner for Indoor Air Applications. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2007. LBNL-62202.
47. Jo, W.-K. and Yang, C.-H., Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation-adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm-range. *Chemosphere*, 2009. 77(2): p. 236-241.
48. Thevenet, F., Guaitella, O., Puzenat, E., Guillard, C., and Rousseau, A., Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 84(3-4): p. 813.
49. Gonzalez, L.F., Sarria, V., and Sanchez, O.F., Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. *Bioresource Technology*, 2010. 101(10): p. 3493-3499.

50. AFNOR, Photocatalysis - Test and analysis method for determining the efficacy of photocatalytic systems for eliminating volatile organic compounds/odours in recirculating interior air - Confined chamber test. *XP B44-013 Standard*, 2009.
51. INRS, Toluène. *Fiche DEMETER*, 2010. 060.
52. Pichard, A., Toluène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 2005. 3.
53. Gratta, F.D., Durif, M., Fagault, Y., and Zdanévitch, I., Exposition par inhalation au benzène, éthylbenzène et xylènes (BTX) dans l'air. *Rapport d'étude*, 2004.
54. Schneider, P., Gebefügi, I., Richter, K., Wölke, G., Schnelle, J., Wichmann, H.E., and Heinrich, J., Indoor and outdoor BTX levels in German cities. *The Science of The Total Environment*, 2001. 267(1-3): p. 41-51.
55. Boulamanti, A.K., Korologos, C.A., and Philippopoulos, C.J., The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, 2008. 42(34): p. 7844.
56. D'Hennezel, O., Pichat, P., and Ollis, D.F., Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998. 118(3): p. 197.
57. Blount, M.C. and Falconer, J.L., Steady-state surface species during toluene photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 39(1): p. 39.
58. Einaga, H., Futamura, S., and Ibusuki, T., Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 38(3): p. 215.
59. Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, L., Martra, G., Palmisano, L., and Schiavello, M., Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999. 20(1): p. 15.
60. Larson, S.A. and Falconer, J.L., Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics. *Catalysis Letters*, 1997. 44(1): p. 57.
61. Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., and Chovelon, J.-M., Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 86(3-4): p. 159.
62. Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Zhu, Y., Lamson, J.J., and Zhao, R., Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 89(3-4): p. 570.
63. Quici, N., Vera, M.L., Choi, H., Puma, G.L., Dionysiou, D.D., Litter, M.I., and Destailats, H., Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254 + 185 nm UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 95(3-4): p. 312.
64. Guo, T., Bai, Z., Wu, C., and Zhu, T., Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 79(2): p. 171.
65. Ao, C.H., Lee, S.C., Mak, C.L., and Chan, L.Y., Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. 42(2): p. 119.

66. Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A., and Van Langenhove, H., Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment*, 2008. 43(4): p. 406.
67. Strini, A., Cassese, S., and Schiavi, L., Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 61(1-2): p. 90.
68. Irokawa, Y., Morikawa, T., Aoki, K., Kosaka, S., Ohwaki, T., and Taga, Y., Photodegradation of toluene over TiO_{2-x}N_x under visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. 8: p. 1116.
69. Awate, S.V., Sahu, R.K., Kadgaonkar, M.D., Kumar, R., and Gupta, N.M., Photocatalytic mineralization of benzene over gold containing titania nanotubes: Role of adsorbed water and nanosize gold crystallites. *Catalysis Today*, 2009. 141(1-2): p. 144.
70. Park, H. and Choi, W., Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. *Catalysis Today*, 2005. 101(3-4): p. 291.
71. Forsyth, D.S., Pulsed discharge detector: theory and applications. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1050(1): p. 63.
72. Wentworth, W.E., Sun, K., Zhang, D., Madabushi, J., and Stearns, S.D., Pulsed discharge emission detector: an element-selective detector for gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2000. 872(1-2): p. 119.
73. Hunter, M.C., Bartle, K.D., Lewis, A.C., McQuaid, J.B., Myers, P., Seakins, P.W., and Van Tilburg, C., The Use of the Helium Ionization Detector for Gas Chromatographic Monitoring of Trace Atmospheric Components. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1998. 21(2): p. 75.
74. Hunter, M.C., Bartle, K.D., Seakins, P.W., and Lewis, A.C., Direct measurement of atmospheric formaldehyde using gas chromatography-pulsed discharge ionisation detection. *Analytical Communications*, 1999. 36(3): p. 101-104.
75. Still, T.J., Al-Haider, S., Seakins, P.W., Sommariva, R., Stanton, J.C., Mills, G., and Penkett, S.A., Ambient formaldehyde measurements made at a remote marine boundary layer site during the NAMBLEX campaign - a comparison of data from chromatographic and modified Hantzsch techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005. 5: p. 12531-12567.
76. Hopkins, J.R., Still, T., Al-Haider, S., Fisher, I.R., Lewis, A.C., and Seakins, P.W., A simplified apparatus for ambient formaldehyde detection via GC-pHID. *Atmospheric Environment*, 2003. 37(18): p. 2557.
77. Glowacki, D.R., Goddard, A., Hemavibool, K., Malkin, T.L., Commane, R., Anderson, F., Bloss, W.J., Heard, D.E., Ingham, T., Pilling, M.J., and Seakins, P.W., Design of and initial results from a Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry (HIRAC). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007. 7: p. 5371-5390.
78. NIOSH, Fiche Internationale de Sécurité Chimique du n-décane [En ligne]. Disponible sur http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0428.html (consulté le 01/11/2011). 0428.
79. Commission de la santé et de la sécurité du travail - Service du répertoire toxicologique (Québec), Fiche d'information sur le n-décane [En ligne]. Disponible sur http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=7096#Reglementation (consulté le 06/11/2011), 2005.
80. NIOSH, Decane. *The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. HD6550000.
81. Balcerski, W., Ryu, S.Y., and Hoffmann, M.R., Gas-Phase Photodegradation of Decane and Methanol on TiO₂: Dynamic Surface Chemistry Characterized by Diffuse

- Reflectance FTIR. *International Journal of Photoenergy*, 2008. 2008(Article ID 964721): p. 9 pages.
82. Chen, W. and Zhang, J., Photocatalytic Oxidation of Multi-Component Systems An Investigation Using Toluene/Ethylbenzene, Octane/Decane/Dodecane and Formaldehyde/Acetaldehyde. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2008. 11: p. 163-173.
83. Nakamura, R. and Sato, S., Oxygen Species Active for Photooxidation of n-Decane over TiO₂ Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(23): p. 5893-5896.
84. Chen, W. and Zhang, J.S., UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect. *Building and Environment*, 2008. 43(3): p. 246.
85. Djeghri, N., Formenti, M., Juillet, F., and Teichner, S.J., Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1974. 58: p. 185-193.
86. Shang, J., Du, Y., and Xu, Z., Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂. *Chemosphere*, 2002. 46(1): p. 93-99.
87. Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B.T., Lachheb, H., Puzenat, E., and Guillard, C., Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146(3): p. 624-629.
88. Ye, X., Chen, D., Gossage, J., and Li, K., Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. 183(1-2): p. 35-40.
89. NIOSH, Fiche Internationale de Sécurité Chimique du Trichloroéthylène 0081 [En ligne]. Disponible sur <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0081.html> (consulté le 01/11/2011).
90. INRS, Fiche Toxicologique du Trichloroéthylène FT22 [En ligne]. Disponible sur [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2022/\\$File/Visu.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2022/$File/Visu.html) (consulté le 01/11/2011).
91. Hodgson, A.T. and Levin, H., Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Review of Concentrations Measured in North America Since 1990. *LBNL-51715*, 2003: p. 31 pages.
92. Tanaka-Kagawa, T., Uchiyama, S., Matsushima, E., Sasaki, A., Kobayashi, H., Yagi, M., Tsuno, M., Arao, M., Ikemoto, K., Yamasaki, M., Nakashima, A., Shimizu, Y., Otsubo, Y., Ando, M., Jinno, H., and Tokunaga, H., Survey of volatile organic compounds found in indoor and outdoor air samples from Japan. *Kokuritsu Iyakuhin Shokuhin Eisei Kenkyusho Hokoku*, 2005(123): p. 27-31.
93. Cao, S., Yeung, K.L., and Yue, P.-L., An investigation of trichloroethylene photocatalytic oxidation on mesoporous titania-silica aerogel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 76(1-2): p. 64-72.
94. Demeestere, K., Dewulf, J., Ohno, T., Salgado, P.H., and Van Langenhove, H., Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 61(1-2): p. 140-149.
95. Dibble, L.A. and Raupp, G.B., Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide. *Catalysis Letters*, 1990. 4(4): p. 345.
96. Feiyan, C., Pehkonen, S.O., and Ray, M.B., Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase. *Water Research*, 2002. 36(17): p. 4203-4214.

97. Guo-Min, Z., Zhen-Xing, C., Min, X., and Xian-Qing, Q., Study on the gas-phase photolytic and photocatalytic oxidation of trichloroethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003. 161(1): p. 51-56.
98. Hegedüs, M. and Dombi, A., Comparative study of heterogeneous photocatalytic decomposition of tetrachloroethene and trichloroethene in the gas phase. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 271(1-2): p. 177-184.
99. Lim, T.H. and Kim, S.D., Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. *Chemosphere*, 2004. 54(3): p. 305-312.
100. Lim, T.H. and Kim, S.D., Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO_2 /silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. *Chemical Engineering and Processing*, 2005. 44(2): p. 327-334.
101. Luo, Y. and Ollis, D.F., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity. *Journal of Catalysis*, 1996. 163(1): p. 1-11.
102. Mohseni, M., Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. *Chemosphere*, 2005. 59(3): p. 335-342.
103. Ou, H.-H. and Lo, S.-L., Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over TiO_2 : The effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146(1-2): p. 302-308.
104. Rodrigues, S., Ranjit, K.T., Uma, S., Martyanov, I.N., and Klabunde, K.J., Visible-light photooxidation of trichloroethylene by Cr-Al-MCM-41. *Journal of Catalysis*, 2005. 230(1): p. 158-165.
105. Suarez, S., Coronado, J.M., Portela, R., Martin, J.C., Yates, M., Avila, P., and Sanchez, B., On the Preparation of TiO_2 -Sepiolite Hybrid Materials for the Photocatalytic Degradation of TCE: Influence of TiO_2 Distribution in the Mineralization. *Environmental Science & Technology*, 2008. 42(16): p. 5892-5896.
106. Tanimura, T., Yoshida, A., and Yamazaki, S., Reduced formation of undesirable by-products from photocatalytic degradation of trichloroethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 61(3-4): p. 346-351.
107. Young, C., Lim, T.M., Chiang, K., Scott, J., and Amal, R., Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 78(1-2): p. 1-10.
108. Dibble, L.A. and Raupp, G.B., Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams. *Environmental Science & Technology*, 1992. 26(3): p. 492-495.
109. Li Puma, G., Salvadó-Estivill, I., Obee, T.N., and Hay, S.O., Kinetics rate model of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air over TiO_2 thin films. *Separation and Purification Technology*, 2009. 67(2): p. 226-232.
110. Zhao, L., Ozaki, S., Itoh, K., and M., M., Self-Catalytic Behavior in Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene Using TiO_2 . *Electrochemistry*, 2002. 70(1): p. 8.
111. Amama, P.B., Itoh, K., and Murabayashi, M., Gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene on pretreated TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 37(4): p. 321-330.
112. Amama, P.B., Itoh, K., and Murabayashi, M., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmospheres: role of gas-phase reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. 217(1-2): p. 109-115.

113. Hewer, T.L.R., Suárez, S., Coronado, J.M., Portela, R., Avila, P., and Sanchez, B., Hybrid photocatalysts for the degradation of trichloroethylene in air. *Catalysis Today*, 2009. 143(3-4): p. 302-308.
114. Jacoby, W.A., Nimlos, M.R., Blake, D.M., Noble, R.D., and Koval, C.A., Products, Intermediates, Mass Balances, and Reaction Pathways for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 1994. 28(9): p. 1661-1668.
115. Wang, K.-H., Jehng, J.-M., Hsieh, Y.-H., and Chang, C.-Y., The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, 2002. 90(1): p. 63-75.
116. NIOSH, Fiche Internationale de Sécurité Chimique du Phosgène 0007 [En ligne]. Disponible sur www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0007.html (consulté le 01/11/2011).
117. INRS, Fiche Toxicologique du Phosgène FT72 [En ligne]. Disponible sur [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT+72/\\$File/visu.html](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT+72/$File/visu.html) (consulté le 01/11/2011).
118. Amama, P.B., Itoh, K., and Murabayashi, M., Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in humidified atmosphere. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001. 176(1-2): p. 165-172.
119. National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook [En ligne]. Disponible sur <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (consulté le 01/11/2011).
120. Kim, S.B. and Hong, S.C., Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 35(4): p. 305-315.
121. OSHA, Method number 61 for phosgene analysis [En ligne]. Disponible sur <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org061/org061.html> (consulté le 01/11/2011).
122. Muir, B., Cooper, D.B., Carrick, W.A., Timperley, C.M., Slater, B.J., and Quick, S., Analysis of chemical warfare agents: III. Use of bis-nucleophiles in the trace level determination of phosgene and perfluoroisobutylene. *Journal of Chromatography A*, 2005. 1098(1-2): p. 156-165.
123. NIOSH, Fiche Internationale de Sécurité Chimique du Chlorure de 2,2-dichloroacétylène 0869 [En ligne]. Disponible sur www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0869.html (consulté le 01/11/2011).
124. Ozaki, S., Zhao, L.-h., Amemiya, T., Itoh, K., and Murabayashi, M., Gas-phase photocatalytic degradation of cis-1,2-dichloroethylene using titanium dioxide under near-UV-illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. 52(2): p. 81-89.
125. National Institute of Standards and Technology, NIST Chemical Kinetics Database [En ligne]. Disponible sur: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (consulté le 11.10.2011).
126. Arsac, F., Dégradation photocatalytique de composés organiques volatils: étude de l'interface gaz-solide et de la phase gazeuse. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1*, 2006.



Chapitre II



Dispositifs expérimentaux

Table des matières

II.A	Présentation générale des dispositifs expérimentaux	59
II.B	Réacteur statique et dispositif expérimental associé.....	60
II.B.1	Banc de génération de COV dédié au réacteur statique.....	60
II.B.1.a	Principe de fonctionnement du banc de génération de COV.....	60
II.B.1.b	Validation du banc de génération de COV avec le toluène.....	62
II.B.2	Réacteur statique	63
II.B.2.a	Présentation du réacteur statique	63
II.B.2.b	Caractérisation de l'irradiation du réacteur statique.....	65
II.B.2.c	Étanchéité du réacteur statique	68
II.B.3	Méthodes analytiques associées au réacteur statique.....	69
II.B.3.a	Introduction aux méthodes analytiques.....	69
II.B.3.b	Méthode « screening ».....	70
II.B.3.b.1	Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS	70
II.B.3.b.2	Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FIS/MS.....	73
II.B.3.b.3	Étalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS	79
II.B.3.c	Analyse du formaldéhyde	81
II.B.3.c.1	Introduction à l'analyse du formaldéhyde	81
II.B.3.c.2	Dérivation par la 2,4-dinitrophénylhydrazine et analyse par HPLC/UV	82
II.B.3.c.3	Dérivation par la pentafluorophénylhydrazine et analyse par GC	83
II.B.3.c.4	Comparaison des méthodes DNPH/HPLC et PFPH/GC.....	85
II.B.3.d	Analyse du phosgène	87
II.B.3.e	Analyse de CO et de CO ₂	89
II.B.4	Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique	90
II.C	Réacteur dynamique et dispositif expérimental associé	90
II.C.1	Techniques de génération des COV	91
II.C.1.a	La génération par ampoule sous vide.....	91
II.C.1.b	La génération par pression de vapeur saturante	91
II.C.2	Réacteur dynamique.....	92
II.C.2.a	Description du réacteur dynamique	92
II.C.2.b	Nature du média photocatalytique	93
II.C.2.c	Étanchéité du réacteur dynamique	94
II.C.2.d	Adsorption sur le filtre.....	95
II.C.3	Méthodes analytiques associées au réacteur dynamique	97
II.C.3.a	Introduction aux méthodes d'analyse	97
II.C.3.b	Préleveur.....	97
II.C.3.c	Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS.....	98
II.C.3.d	Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FID/MS	99
II.C.3.e	Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS associé au réacteur dynamique .	100
II.C.3.f	Étalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS	101
II.C.3.g	Analyse du formaldéhyde par la méthode HPLC/DNPH.....	102
II.C.3.g.1	Introduction à la méthode DNPH/HPLC développée et description du système HPLC/UV associé	102
II.C.3.g.2	Étalonnage d'aldéhydes par la méthode d'analyse DNPH/HPLC	103
II.C.4	Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique	104
II.D	Conclusion.....	105

II.A Présentation générale des dispositifs expérimentaux

Afin d'étudier la formation des sous-produits dans différentes conditions opératoires, deux dispositifs expérimentaux ont été développés et optimisés au cours de ce travail de thèse. Ces deux dispositifs se décomposent en trois parties : (i) un système de génération des COV modèles, (ii) un réacteur photocatalytique discontinu et (iii) un dispositif analytique. La première partie a pour but de générer une atmosphère chargée en COV à une concentration de l'ordre de la ppb. L'atmosphère générée est injectée dans les réacteurs. Les réacteurs sont fermés. Les COV modèles sont alors soumis à un traitement photocatalytique. Durant ce traitement, l'atmosphère des réacteurs est régulièrement prélevée afin d'être analysée. Afin d'élargir la palette de COV détectés durant les expériences de photocatalyse, l'analyse d'air est réalisée grâce à différents systèmes analytiques. Cette procédure caractéristique des réacteurs discontinus permet de suivre simultanément la dégradation des COV modèles et la formation des intermédiaires réactionnels.

Les deux dispositifs expérimentaux ont été développés dans deux laboratoires différents. Les deux laboratoires ont ainsi conjugué leurs spécialités à l'occasion de ce travail de thèse. Les deux dispositifs se distinguent principalement par le type de réacteur :

(i) Le premier dispositif a été développé au laboratoire Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, un laboratoire spécialisé dans le domaine de l'analyse de l'air. Ce dispositif expérimental a été conçu pour l'étude cinétique des réactions photocatalytiques à l'échelle de la ppb. Le réacteur utilisé pour ce premier dispositif est statique ; l'air est néanmoins brassé par des agitateurs magnétiques afin de maintenir l'homogénéité de la composition de l'air. De plus, le savoir-faire du laboratoire dans l'analyse de l'air a été mis à profit pour instrumenter le réacteur en moyens analytiques suffisamment performants pour détecter et quantifier une large palette d'intermédiaires réactionnels et ainsi alimenter l'étude cinétique des réactions d'oxydation.

(ii) Le second dispositif a été développé au laboratoire Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes, un laboratoire spécialisé dans le domaine du génie des procédés. Ce dispositif expérimental a été conçu pour étudier les dégradations photocatalytiques des COV modèles, toujours à l'échelle de la ppb, dans un réacteur représentant un système de traitement de l'air intérieur commercial. Le réacteur utilisé est un réacteur dynamique à multi-passage, c'est-à-dire avec un air circulant en continu dans une boucle fermée. Ce réacteur a permis d'étudier l'effet du débit d'air sur la formation des intermédiaires réactionnels. Le développement analytique pour l'analyse de l'air dans ce réacteur s'est basé sur celui réalisé pour le premier dispositif expérimental.

Dans les deux dispositifs expérimentaux, un air exempt de COV est nécessaire pour préparer les atmosphères réactionnelles. Dans les deux laboratoires, l'air comprimé à disposition est uniquement séché, filtré et déshuilé. Il est issu de la compression d'air ambiant. L'air ambiant contient des COV tels que le toluène ou le formaldéhyde à des concentrations de l'ordre de la ppb. Etant donné que l'étude est réalisée avec des concentrations en COV totaux de quelques dizaines de ppb et notamment en toluène et en formaldéhyde, il est nécessaire d'éliminer les COV présents dans l'air comprimé avant utilisation. Afin de réaliser

cette purification, l'air comprimé est envoyé dans un dispositif Claind AZ2020. Au sein de ce dispositif de purification, l'air comprimé traverse les canaux d'un module catalytique d'oxydation porté à 380 °C et constitué de nanoparticules métalliques de platine et de palladium déposées sur un support en céramique extrudée. Grâce à ce traitement par catalyse thermique, les COV présents dans l'air comprimé sont minéralisés en CO₂. Il subsiste en sortie de traitement moins de 100 ppt de COV. Par ailleurs, la présence de cartouches desséchantes en aval du dispositif permet d'abaisser l'humidité relative de l'air comprimé à une valeur de 0,01 % ([H₂O] = 10 ppm). L'air ainsi généré est nommé « Air Zéro ».

II.B Réacteur statique et dispositif expérimental associé

Dans ce premier dispositif, de l'air chargé en COV est généré en continu par un banc de génération. Cet air peut être envoyé dans le réacteur et prépare l'atmosphère réactionnelle. Lorsque la concentration en COV dans le réacteur est stable, c'est-à-dire lorsque l'air a été suffisamment renouvelé et que l'équilibre d'adsorption des COV sur les parois et sur le photocatalyseur est atteint, le réacteur est fermé. Les concentrations dans le réacteur sont suivies par l'intermédiaire de trois systèmes d'analyse.

II.B.1 Banc de génération de COV dédié au réacteur statique

II.B.1.a Principe de fonctionnement du banc de génération de COV

Afin d'obtenir des concentrations en COV contrôlables et stables dans le temps à l'échelle de la ppb, un banc de génération de COV a été spécialement conçu et développé. Ce banc est composé d'un réservoir de COV liquide de 900 mL, d'un Régulateur de Débit Massique (RDM) liquide Bronkhorst de gamme de débits 0-211 mg.h⁻¹, de trois RDM gaz Bronkhorst à débits élevés de gamme 0-4 L.min⁻¹, de deux RDM gaz Bronkhorst à débits faibles de gamme 0-50 mL.min⁻¹ et d'un évaporateur-mélangeur Bronkhorst. Tous les RDM sont numériques et reliés en réseau, ils peuvent ainsi être contrôlés par l'intermédiaire d'un ordinateur. Le banc est représenté sur la Figure 1.

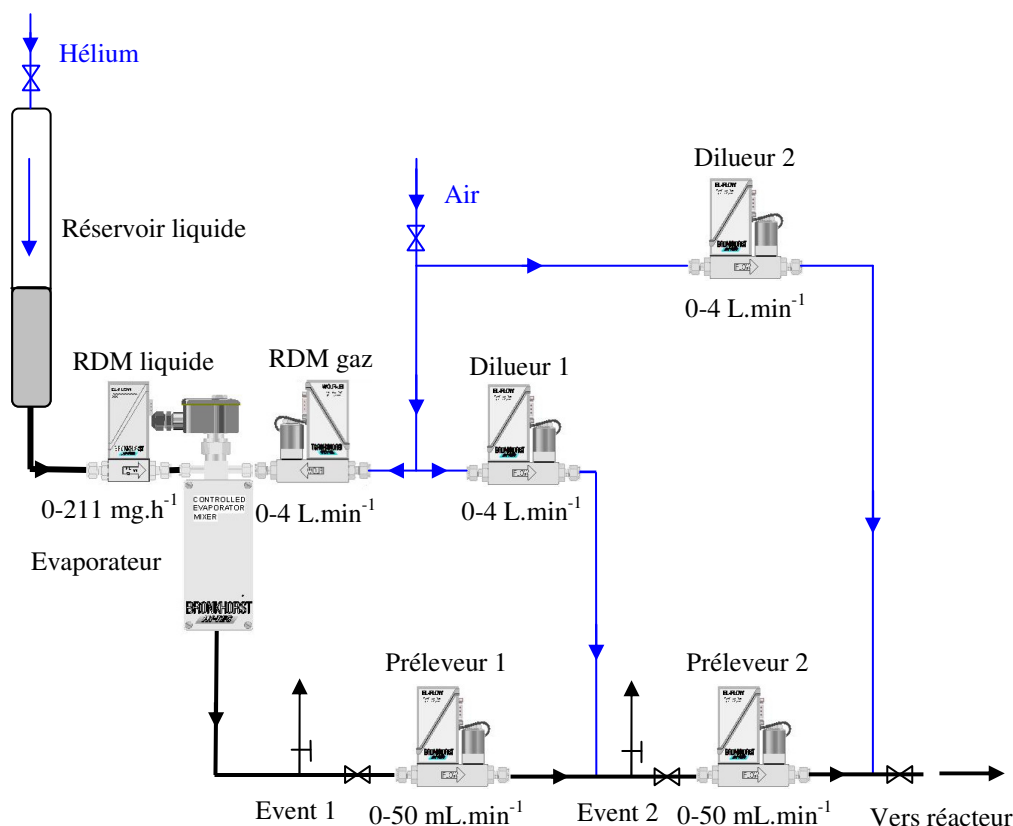


Figure 1 - Schéma du banc de génération de COV (1-1000 ppb)

Le COV ou le mélange de COV, sous forme liquide, est introduit dans le réservoir liquide. Dans sa partie supérieure, le réservoir est alimenté en hélium sous pression, ce qui permet de placer le liquide sous une pression de 1 à 4 bars. Grâce à cette surpression, le liquide est poussé jusqu'au RDM liquide. Il est alors mélangé avec un courant d'air zéro dont le débit est régulé par un RDM gaz à débit élevé. Le mélange est homogénéisé et vaporisé dans un évaporateur-mélangeur à une température réglable entre 40 et 150 °C selon la volatilité des COV.

A la sortie de l'évaporateur, le gaz enrichi en COV poursuit son parcours vers un RDM gaz à débit faible. Ce RDM est utilisé comme premier préleveur. Il est précédé d'un événement muni d'une vanne pointeaux, qui permet d'ajuster la surpression en amont du préleveur. Après passage dans le préleveur 1, l'air est mélangé à de l'air zéro provenant du dilueur 1, qui est un RDM à débit élevé. L'air est ensuite à nouveau divisé entre un deuxième événement et un deuxième préleveur à débit faible. De l'air zéro est ajouté par un RDM à débit élevé, le dilueur 2. L'air obtenu contenant une concentration déterminée en COV peut ensuite être utilisé pour balayer le réacteur.

La gamme de concentrations réalisable grâce à ce système est très large. Avec les deux étages de dilution, il est ainsi possible d'obtenir des concentrations en COV comprises entre 100 ppt et 2 ppm. En n'utilisant qu'un seul étage de dilution, le banc permet de générer les COV à des concentrations supérieures à 200 ppb.

Une voie supplémentaire peut aussi être ajoutée en aval du banc de génération lorsque les expériences doivent être réalisées sous air humide. Cette voie permet de mélanger de l'air

humide à l'air chargé en COV. L'humification est réalisée par le passage d'air zéro à l'intérieur d'un saturateur rempli d'eau. A la température du laboratoire (climatisé à 23 °C), l'air ainsi humidifié présente alors une humidité relative de 100 %. Pour travailler à une humidité relative d'environ 50 %, il est nécessaire de choisir les mêmes débits pour cet air humide et pour l'air chargé en COV provenant du banc de génération.

II.B.1.b Validation du banc de génération de COV avec le toluène

La validation du banc de génération de COV consiste à vérifier qu'il génère des concentrations justes et stables dans le temps. Pour réaliser cette validation, deux tests ont été effectués. Un premier test a fourni le temps de stabilisation des concentrations générées. Le second test a consisté à comparer la concentration générée par le banc avec celle obtenue à partir d'une bouteille étalon.

Afin de déterminer le temps de stabilisation du banc, du toluène à une concentration théorique de 100 ppb a été généré par le banc. 200 mL de l'effluent étaient régulièrement prélevés puis analysés par GC/FID. Le système analytique dans cette configuration n'ayant pas été étalonné en toluène, seules les aires des pics indiquent la variation de la concentration générée. Néanmoins, comme le montre la Figure 2, les aires des pics sont élevées au début de la génération. Elles deviennent stables à partir de deux heures avec une valeur moyenne de $1,3 \cdot 10^7$ et un coefficient de variation de seulement 4 %. Il est donc nécessaire d'attendre au moins deux heures pour obtenir une génération stable, probablement en raison de la complexité du système (surpressions, instabilité du débit du RDM liquide).

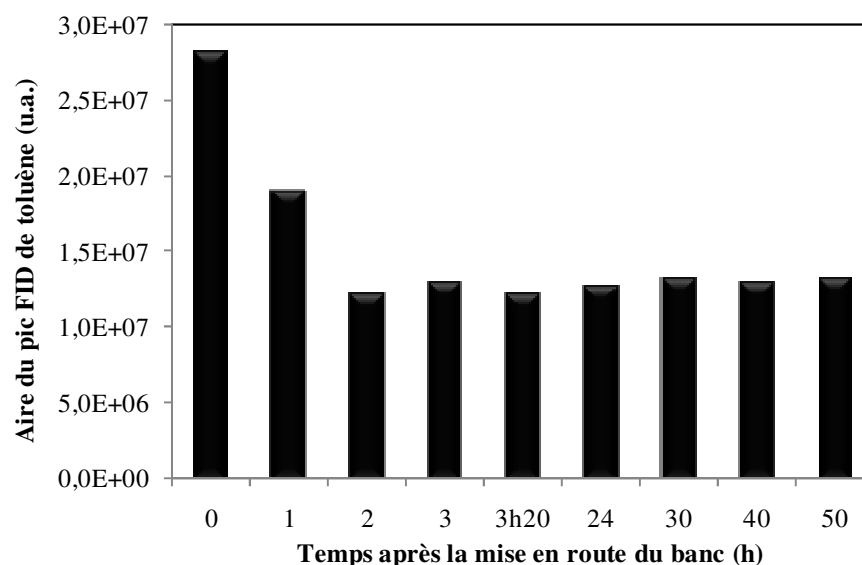


Figure 2 - Evolution de l'aire du pic FID de toluène issu de l'air généré par le banc, chargé théoriquement de 100 ppb de toluène, en fonction du temps après la mise en route du banc

La justesse des concentrations générées par le banc de génération a été vérifiée à la fois lorsqu'il génère un seul composé et lorsqu'il génère des mélanges. Il a été nécessaire

d'étudier les 2 cas car le banc a été utilisé pour la génération des COV modèles seuls mais aussi pour la génération de mélanges de composés : (i) lors de l'étalonnage des intermédiaires réactionnels ; (ii) pour les expériences de dégradation photocatalytique d'un mélange des trois COV modèles. Pour vérifier la justesse des concentrations générées par le banc de génération, le système analytique a tout d'abord été calibré par rapport au toluène en prélevant à un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de 100 mL à 3 L d'air provenant d'une bouteille étalon de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) à une concentration de $100 \pm 2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (22-31 ppb). Puis de l'air chargé en toluène seul ou en mélange de toluène, de trichloréthylène et de décane à des concentrations comprises entre 50 et 250 ppb a été généré par le banc. Au cours de ces différentes générations du banc, des volumes de 1 L de l'air généré ont été prélevés à un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et analysés. La Figure 3 représente l'évolution des aires des pics FID du toluène en fonction de sa masse prélevée sur les cartouches. L'écart entre le coefficient directeur de la droite d'étalonnage obtenue par le biais de la bouteille étalon et celui de la droite obtenue par génération du banc est de 10 % lorsque le banc ne génère que du toluène et de 1 % lorsqu'il génère un mélange. Le système de génération délivre donc des concentrations avec une justesse satisfaisante, que ce soit pour des monocomposés ou pour des mélanges. La justesse des concentrations générées est néanmoins vérifiée systématiquement en début d'expérience par analyse en sortie du banc.

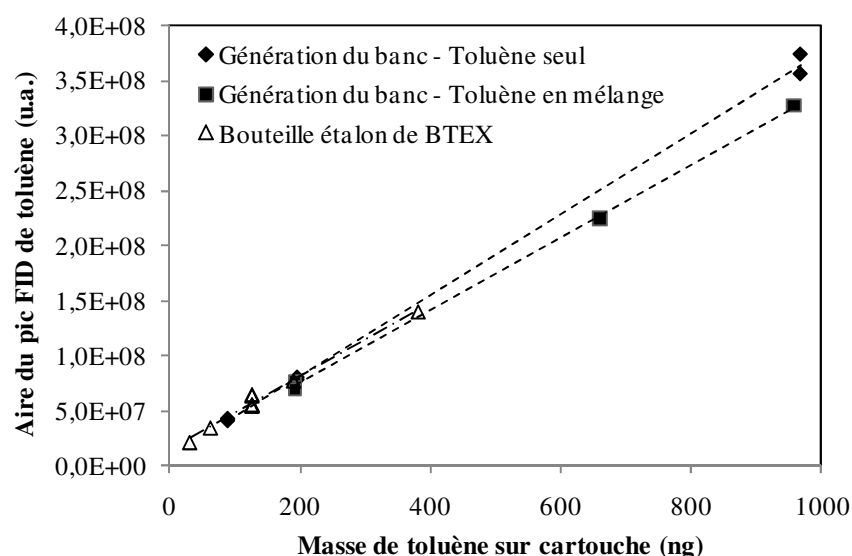


Figure 3 - Comparaison des aires de pic FID du toluène obtenues par génération du banc et par bouteille étalon de BTEX

II.B.2 Réacteur statique

II.B.2.a Présentation du réacteur statique

Le réacteur statique consiste en une cuve cylindrique en Pyrex surmontée d'un couvercle hémisphérique. Deux arceaux en métal serrés l'un à l'autre par des tiges filetées unissent le couvercle au corps du réacteur. L'étanchéité est assurée par un joint en téflon. Le

réacteur présente une hauteur totale de 935 mm, un diamètre interne de 470 mm et un diamètre externe de 485 mm. Son volume est de 120 L. Il est représenté sur la Figure 4.

Trois points de piquage sont respectivement situés à 100, 300 et 500 mm de hauteur. Le point de piquage situé à 500 mm de hauteur est utilisé pour les prélèvements d'air destinés à l'analyse chromatographique (GC ou HPLC). Les deux autres points de piquage sont utilisés pour le système de recirculation de l'air dans le spectromètre infrarouge (IRTF). Une entrée et une sortie de gaz sont également placées de part et d'autre du réacteur, respectivement à 60 et à 10 cm de hauteur. Ils sont utilisés pour balayer le réacteur avec de l'air zéro ([COV] < 100 ppt) ou de l'air contenant des COV.

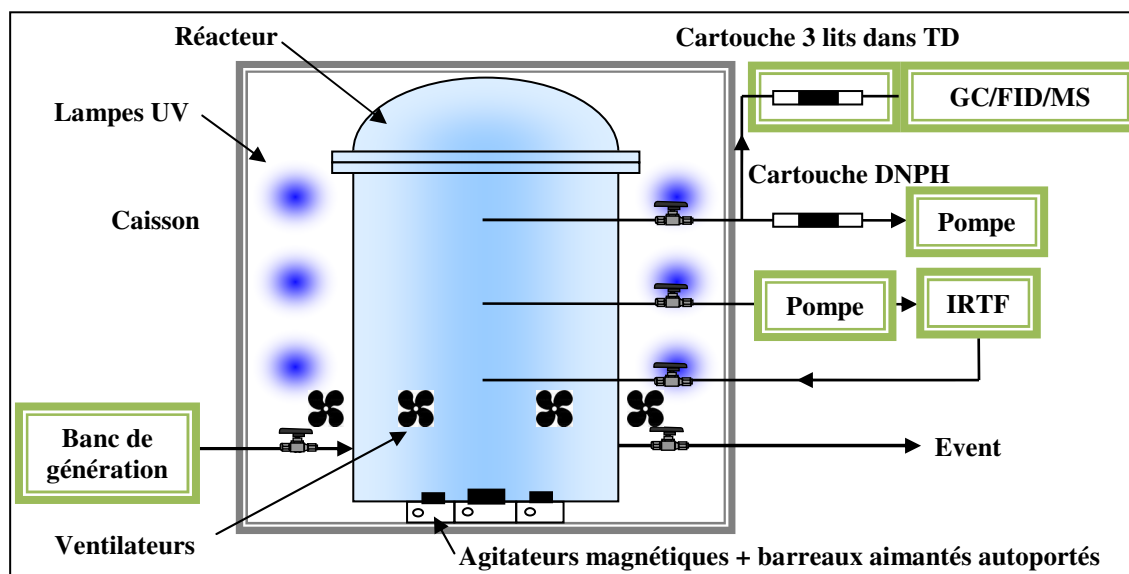


Figure 4 - Schéma du réacteur photocatalytique statique de 120 L et du dispositif expérimental associé

Le réacteur est placé dans un caisson en bois afin de pouvoir contrôler plus aisément la température dans le réacteur et de protéger, d'une part, les personnes des rayonnements UV et, d'autre part, le réacteur des sources lumineuses extérieures. Neuf lampes UV Philips PL-L 24W/10/4P de 24 W sont placées sur les parois de ce caisson, trois de chaque côté du réacteur et trois à l'arrière. La puissance lumineuse qu'elles apportent au photocatalyseur est caractérisée dans la partie II.B.2.b. Ces lampes peuvent induire un échauffement significatif de l'air dans le caisson. En l'absence de ventilateur, lorsque les lampes sont allumées et que la température de la pièce est de 23 °C, la température du caisson atteint 31 °C. Afin de limiter l'augmentation de la température du réacteur, l'air du caisson est renouvelé grâce à quatre ventilateurs placés à l'arrière du caisson. L'utilisation de ces ventilateurs permet de maintenir la température du caisson entre 23 et 25 °C.

Il est important de contrôler la température du réacteur, même si des températures comprises entre 20 et 30 °C influencent peu les réactions de dégradation photocatalytique. En effet, d'après Herrmann [1], la température n'a d'influence significative qu'en-dessous de 0 °C et au-dessus de 70 °C. Pour des températures inférieures à 0 °C, les intermédiaires réactionnels désorbent difficilement du média photocatalytique, la désorption étant une étape réactionnelle endothermique, et ainsi le désactiver. Au contraire, à des températures supérieures à 70 °C, l'adsorption des polluants sur le média peut être limitée ; la vitesse

globale de la réaction de dégradation peut ainsi être diminuée. Trois agitateurs magnétiques sont également placés sous le réacteur. Ils mettent en mouvement trois barreaux aimantés autoportés placés à l'intérieur du réacteur qui permettent d'homogénéiser la concentration en COV.

II.B.2.b Caractérisation de l'irradiation du réacteur statique

L'irradiation lumineuse du réacteur statique a été caractérisée à l'aide d'un spectroradiomètre Solatell CH10-MND20 afin d'optimiser le placement du matériau photocatalytique. Le spectroradiomètre a tout d'abord permis de mesurer les spectres lumineux reçus par différents points du réacteur, grâce auxquels a été calculée la puissance UV reçue en ces points. La Figure 5 représente un spectre typique de l'irradiation reçue par le réacteur. Ce spectre fait apparaître une bande principale d'émission entre 350 et 400 nm.

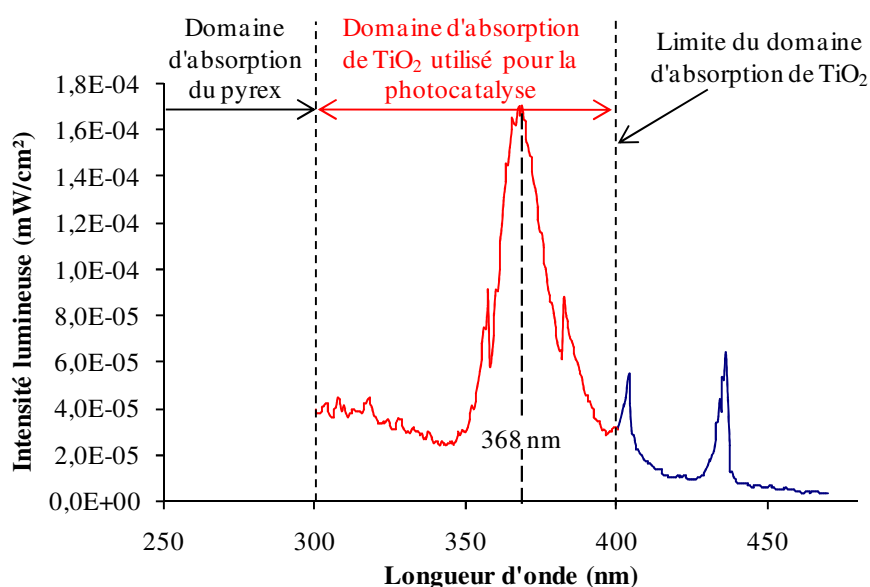


Figure 5 – Spectre lumineux typique de l'irradiation reçue par le réacteur

Ce type de spectre a été acquis à différents points du réacteur. Pour cela, la cellule de mesure a été placée au centre du réacteur et près des parois, et ce, pour cinq côtes différentes dont les hauteurs correspondantes sont regroupées dans le Tableau 1. Pour chaque point, la mesure a été effectuée suivant 12 directions différentes.

Numéro de côte	1	2	3	4	5
Hauteur par rapport au bas du réacteur (cm)	58	45	36	25	14

Tableau 1 - Hauteurs de mesure du flux photonique correspondantes aux côtes

La puissance UV reçue en chaque point de mesure est calculée par intégration de la bande principale d'émission 300-400 nm, 90 % de la puissance UV étant située dans la bande

355-375 nm. Pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, le pyrex absorbe les radiations et, au-dessus de 400 nm, le dioxyde de titane n'absorbe plus. La cellule permet une mesure dans le demi-espace limité par le plan de la cellule soit 2π stéradian. Il est nécessaire de prendre en compte l'irradiation sur les deux faces, qui contribuent toutes les deux à l'activation du matériau. Pour cela, les puissances reçues suivant les directions opposées ont été additionnées afin de couvrir un angle solide d'irradiation de 4π stéradian.

Les Figure 6 et Figure 7 représentent les puissances reçues respectivement au niveau du centre du réacteur et au niveau de ses parois. Elles montrent que la puissance reçue varie le plus souvent entre 7 et 11 mW.cm^{-2} , quelles que soient la direction de mesure et la côte. A l'arrière du caisson, les lampes étant plus proches, la puissance reçue est supérieure ; elle atteint 16 mW.cm^{-2} . Néanmoins, l'illumination dans le réacteur peut être considérée comme homogène. Elle est, de plus, suffisamment forte pour que le matériau photocatalytique soit activé. Par exemple, Hodgson et al. [2] ont dégradé des mélanges de plusieurs COV avec seulement 6,0-6,5 mW.cm^{-2} . Herrmann [1] montre, qu'au-delà de 25 mW.cm^{-2} , la production de paires électrons-trous n'apporte plus d'amélioration quant à la dégradation photocatalytique. Les paires en excès se recombinent plutôt que de réagir.

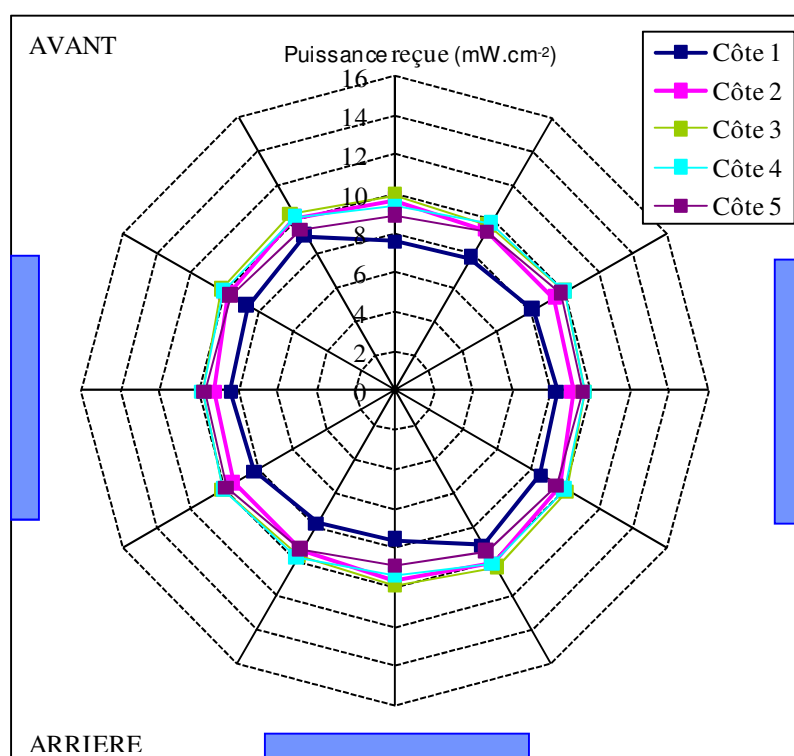


Figure 6 - Puissances UV totales (300-400 nm) reçues au centre du réacteur pour différentes côtes et différentes orientations

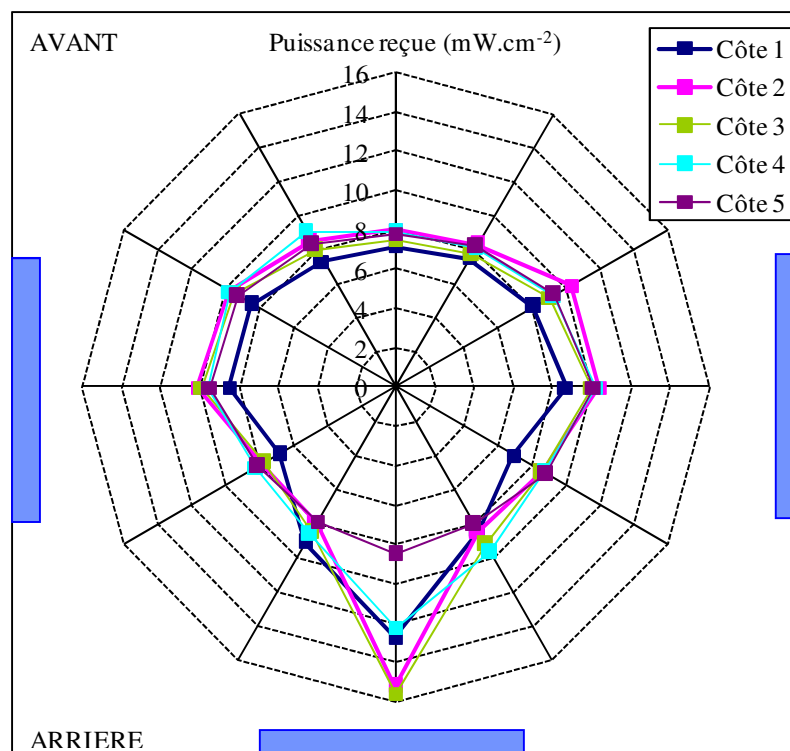


Figure 7 - Puissances UV totales (300-400 nm) reçues près des parois du réacteur pour différentes côtes et différentes orientations

La puissance UV étant suffisante et homogène au milieu du réacteur, le matériau photocatalytique a été dispersé sur un support en Pyrex de 15 cm de diamètre placé au centre du réacteur à une hauteur de 5 cm. Le photocatalyseur est constitué de 100 mg de poudre de TiO_2 P25 fournie par Degussa. Un cliché de cette poudre obtenu par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est présenté sur la Figure 8. D'après les spécifications techniques fournies par le constructeur, le diamètre moyen des particules de TiO_2 est de 50 nm. Ce diamètre est trop faible pour être mesuré sur le cliché MEB. Celui-ci permet néanmoins d'observer l'agglomération entre les particules, qui est responsable de l'apparition d'interstices assimilables à une porosité inter-particulaire.

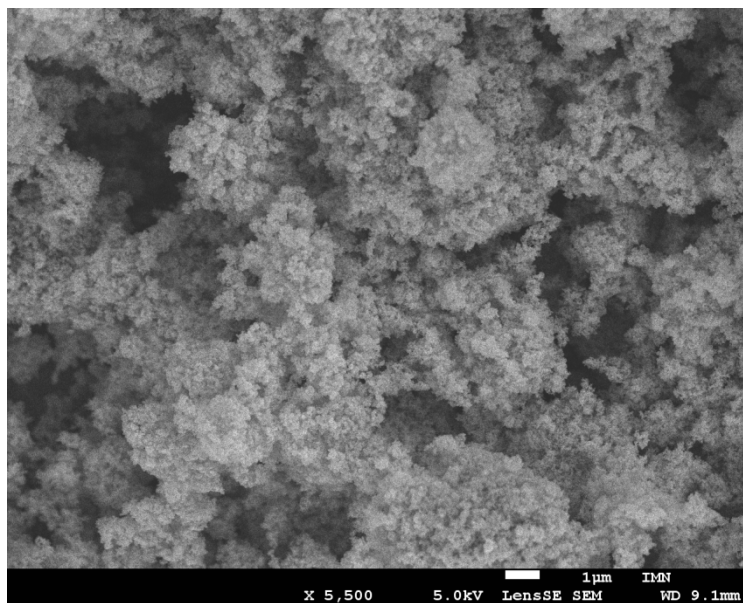


Figure 8 – Photographie des grains de TiO_2 P25 Degussa obtenue par Microscopie Electronique à Balayage

II.B.2.c Etanchéité du réacteur statique

Le réacteur peut présenter des fuites du fait de la présence d'un couvercle et de plusieurs points de piquage. L'étanchéité du réacteur a donc été évaluée avec précision sur des temps longs (7 jours). Pour cela, le réacteur a été balayé par un flux d'air chargé en toluène. Ce flux est maintenu pendant au moins deux heures à un débit de $4,05 \text{ L.min}^{-1}$. Le volume correspondant à ce balayage de deux heures est égal à quatre fois le volume du réacteur. Au temps initial de l'expérience, c'est-à-dire à $t=0$, le réacteur est isolé. Pour cela, les vannes d'entrée et de sortie sont fermées. L'air du réacteur est ensuite échantillonné régulièrement pour être analysé par GC/FID.

Les premiers tests d'étanchéité ont montré que le serrage du couvercle sur le réacteur est d'une grande importance. Après un resserrage suffisant, le niveau de fuite a été réduit. La Figure 9 représente l'évolution de la concentration en toluène dans le réacteur après fermeture pendant 160 h de test soit 7 jours. Seulement 5 % de la quantité initiale est perdue en 24 h, soit 0,6 ppb par heure pour une concentration initiale de 290 ± 10 ppb. Pour des expériences de 12 heures, la perte de concentration due aux fuites serait donc de 2,5 %. Ce niveau de fuite est à la fois acceptable et négligeable pour des expériences de dégradation photocatalytique dont la durée varie de 10 à 20 h. Il n'est donc pas pris en compte dans les calculs de concentration pour ces expériences.

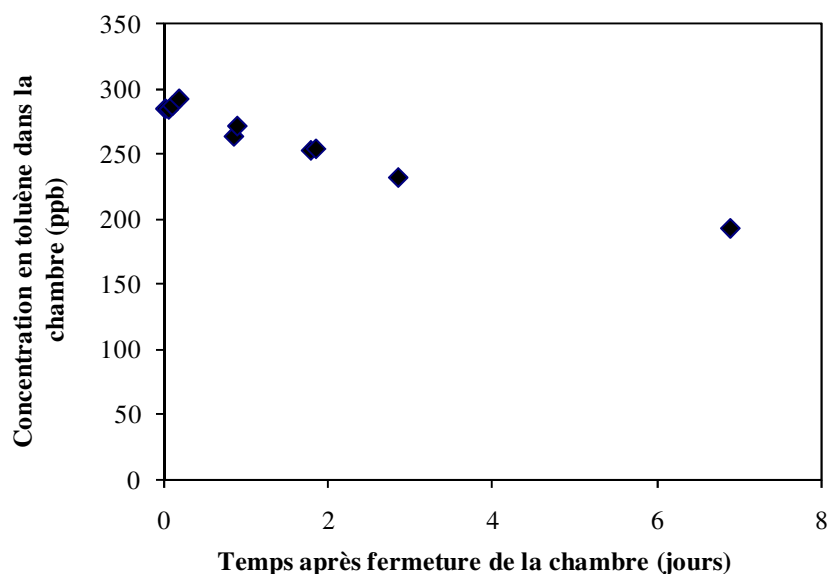


Figure 9 - Evolution de la concentration en toluène dans le réacteur après fermeture, pendant sept jours

II.B.3 Méthodes analytiques associées au réacteur statique

II.B.3.a Introduction aux méthodes analytiques

Afin de détecter et de quantifier une large gamme de composés différents, et en particulier les composés tels que le formaldéhyde et le phosgène reconnus pour se former en grandes quantités lors de la dégradation photocatalytique des composés modèles, quatre méthodes d'analyse ont été développées :

- (i) une méthode « screening »,
- (ii) une méthode pour l'analyse du formaldéhyde,
- (iii) une méthode pour l'analyse du phosgène,
- (iv) une méthode pour l'analyse de CO et CO₂.

Chaque méthode repose sur une technique de prélèvement d'air spécifique et sur un système analytique. Les trois systèmes d'analyse utilisés sont les suivants :

- (i) Le premier système est un chromatographe en phase gazeuse (GC) Agilent Technologies. Il est équipé d'un thermodésorbeur (TD) TDS-G Gerstel, d'un spectromètre de masse (MS) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Il est le principal élément du dispositif analytique, notamment pour le « screening » des intermédiaires réactionnels mais également pour l'analyse par dérivation du formaldéhyde et du phosgène.
- (ii) Le second système est un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) Waters avec détection par spectrométrie UV. Il permet l'analyse du formaldéhyde.
- (iii) Le troisième système est un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Il a été utilisé pour l'analyse de CO₂ et CO à l'échelle de la ppb.

La première méthode d'analyse développée s'apparente à une méthode de "screening", c'est à dire avec l'objectif d'identifier et de quantifier le plus grand nombre de COV. Pour cela, le premier système analytique, c'est-à-dire le système TD/GC/MS/FID, est utilisé. Des paramètres tels que la nature de la cartouche de prélèvement ou les températures de piégeage ont été optimisés avant de procéder à l'étalonnage d'une cinquantaine de composés.

II.B.3.b Méthode « screening »

II.B.3.b.1 Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS

- **TD : prélèvement, thermodésorption et refocalisation cryogénique**

La première étape dans une analyse d'air est l'étape de prélèvement. Pour effectuer le prélèvement, un volume d'air est tout d'abord aspiré à un débit contrôlé, grâce à une pompe et un Régulateur de Débit Massique (RDM), et est entraîné à travers le lit adsorbant de la cartouche de prélèvement. Les composés présents dans l'air prélevé peuvent alors être adsorbés à la surface du lit selon la nature et la composition du lit. Ils se retrouvent ainsi préconcentrés. Il existe différents adsorbants qui ont des capacités d'adsorption différentes. Dans le cas où l'échantillon contient un grand nombre de composés de natures différentes, il convient d'utiliser des cartouches remplies de plusieurs lits d'adsorbants différents afin de piéger une grande diversité de composés. Il est alors important d'effectuer le prélèvement dans le sens de l'adsorbant le moins capacitif vers l'adsorbant le plus capacitif afin de protéger l'adsorbant le plus capacitif des composés à grande masse moléculaire. La préconcentration peut être réalisée directement dans le TD (mode on-line) ou sur une cartouche non introduite dans le TD (mode off-line). Dans la mesure du possible, le mode on-line est privilégié car il permet de thermostatier la cartouche tout au long du processus. Dans notre cas, les prélèvements dans le réacteur sont réalisés en mode on-line, via le point de piquage situé à 500 mm de hauteur.

Après prélèvement, la cartouche est désorbée grâce au thermodésorbeur. Le thermodésorbeur utilisé est automatique. Il a été fourni par Gerstel et est nommé TDS-G. Il est représenté sur la Figure 10. Il peut être divisé en deux parties : (i) un TDS (Thermal Desorption System) et (ii) un CIS (Cooled Injection System). Un autre élément important du TD est sa vanne six voies. Lorsque cette vanne tourne, les connexions entre les différents éléments qui composent le thermodésorbeur sont modifiées. Le thermodésorbeur peut ainsi facilement adopter deux modes de fonctionnement différents, le mode prélèvement et le mode transfert.

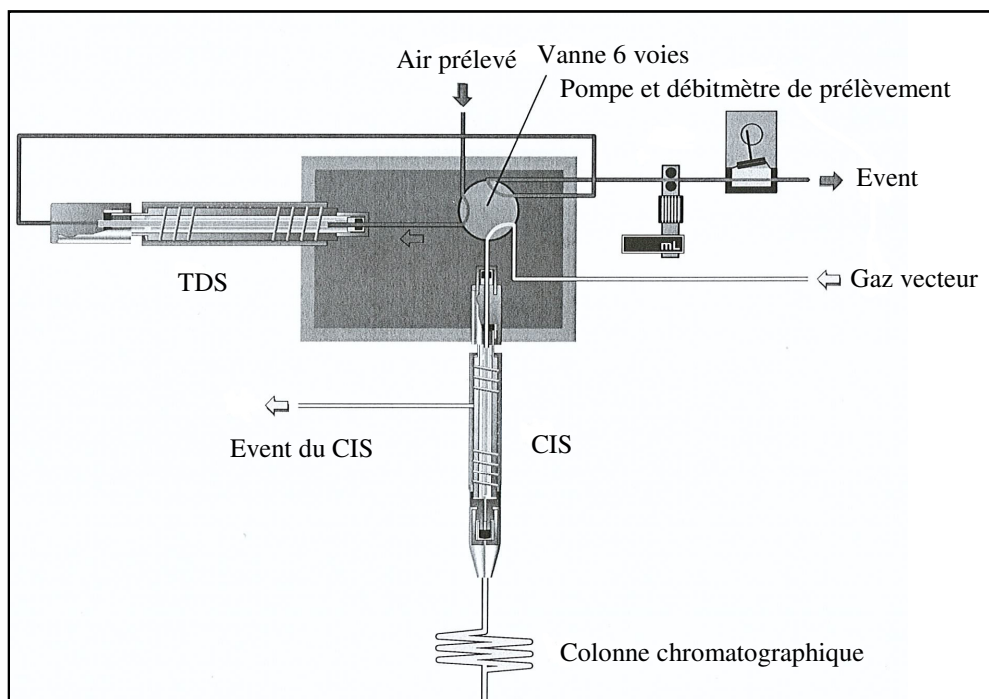


Figure 10 - Schéma du thermodésorbeur TSD-G de Gerstel dans sa configuration de prélèvement

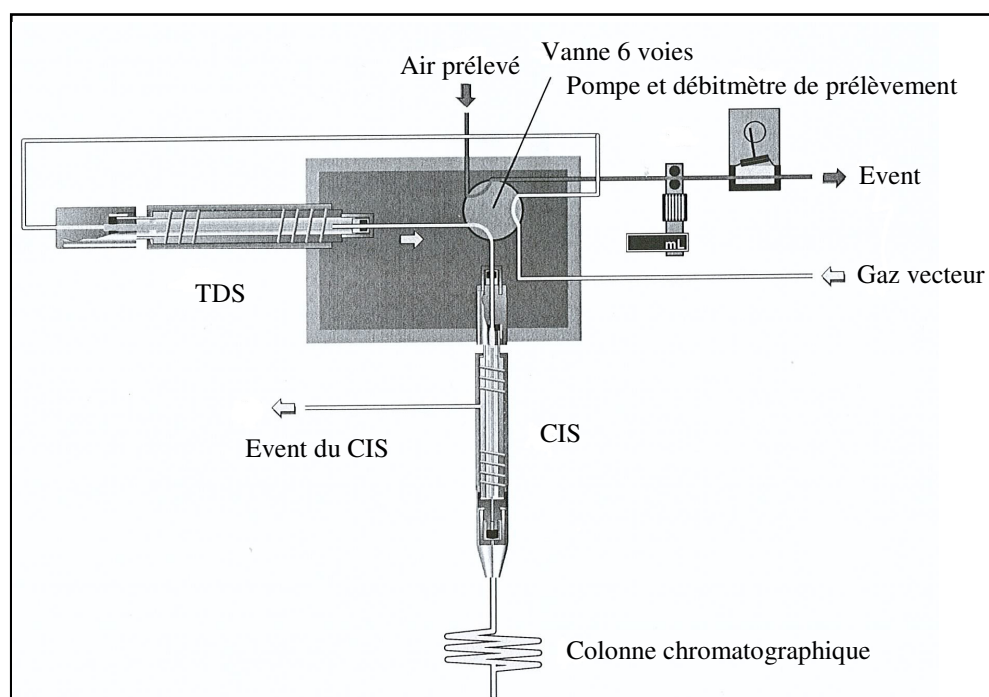


Figure 11 - Schéma du thermodésorbeur TSD-G de Gerstel dans sa configuration de transfert

En mode prélèvement, il adopte la configuration indiquée sur la Figure 10. La ligne de prélèvement en amont et le dispositif de régulation du débit (RDM et pompe) en aval sont ainsi connectés à la cartouche de prélèvement. Dans cette configuration, le gaz vecteur circule seulement dans le CIS et dans la colonne chromatographique. Une fois l'échantillon préconcentré sur la cartouche du TDS, il ne peut pas être injecté directement dans la colonne car le chauffage imposé au TDS n'est pas assez rapide. En effet, un chauffage rapide de l'échantillon est nécessaire pour réaliser une injection flash et ainsi augmenter la qualité de

l'analyse chromatographique et en particulier de la séparation des pics. Une deuxième étape de refocalisation cryogénique est ainsi réalisée. Pour cela, l'échantillon est entraîné par l'intermédiaire d'une ligne de transfert dans un piège de petite taille (CIS) refroidi à basse température.

Le TD est alors en mode transfert, représenté sur la Figure 11. Le gaz vecteur balaye le TDS dans le sens inverse du prélèvement. Le TDS est chauffé suivant un gradient de température afin de désorber les composés adsorbés sur la cartouche. Ceux-ci sont ainsi entraînés par le gaz vecteur vers le CIS. Celui-ci consiste en un tube en quartz de quelques centimètres ; il peut être droit ou vigreux, vide ou rempli de laine de quartz ou d'adsorbant. Une fois la refocalisation réalisée, le CIS est chauffé suivant un programme de température. Les composés sont ainsi désorbés du CIS et entraînés par le gaz vecteur dans la colonne chromatographique.

Le TDS et le CIS peuvent être refroidis à des températures inférieures à -150 °C grâce à de l'azote liquide et réchauffés jusqu'à 400 °C grâce à une platine chauffante. La ligne de transfert et la vanne six voies peuvent également être chauffées jusqu'à 400 °C.

L'injection dans la colonne chromatographique lors de la désorption du CIS peut se faire selon trois modes d'injection différents : split, splitless et solvant vent. Ces différents modes influent sur le fonctionnement du TDS. Le mode split permet d'une part de limiter la quantité de composé envoyée vers le détecteur, la majeure partie de la quantité injectée étant évacuée par une fuite avant l'arrivée dans la colonne chromatographique, et d'autre part de permettre une injection plus rapide. Le mode splitless permet de réaliser l'injection totale des COV présents dans le module CIS au débit imposé dans la colonne chromatographique ; la sensibilité est ainsi meilleure, mais un composé en trop grande quantité peut perturber l'analyse. Ce type d'injection a été privilégié durant l'étude, étant donné l'absence de solvant dans les échantillons prélevés.

Le dernier mode du GC, le mode solvant vent, permet de modifier le débit de transfert entre le TDS et le CIS et ainsi optimiser la désorption des composés de la cartouche d'adsorbant. Le débit de transfert peut être arrêté au moment de l'injection pour une injection de type splitless ; il peut tout aussi bien être maintenu jusqu'après l'injection pour une injection de type split. Dans ce mode, les deux types d'injection split et splitless peuvent donc être utilisés.

- **GC/FID/MS : analyse chromatographique**

Le chromatographe utilisé est fourni par Agilent Technologies. Il s'agit du modèle 6890N (G1540N). C'est dans son four que la colonne chromatographique opère une séparation des composés. Il s'agit d'une colonne DB-5MS de 60 m de longueur, de 0,32 mm de diamètre et avec une épaisseur de film de 1,00 µm. La phase stationnaire de cette colonne est constituée de diméthylsiloxane greffée à 5 % diphenyl. Il s'agit d'une colonne apolaire.

Une des particularités du chromatographe est que son four peut être refroidi à l'azote liquide jusqu'à environ -50 °C. Cela permet d'augmenter la rétention des composés les plus volatils et polaires et d'améliorer leur séparation.

La colonne chromatographique est également reliée à deux détecteurs par le biais d'un système de division du flux en sortie de colonne. Ce système de division consiste en une connexion reliant la sortie de la colonne à deux restrictions en silice désactivée de petit diamètre d'environ un mètre de longueur, elles mêmes reliées aux deux détecteurs. Les longueurs et les diamètres des deux restrictions ont été optimisés de manière à ce que chaque détecteur reçoive 50 % du flux provenant de la colonne. Le premier détecteur est un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) ; il est dédié à la quantification des composés. Le second détecteur est un Spectromètre de Masse (MS) Agilent Technologies 5975B Inert MSD. Il est utilisé en mode Impact Electronique avec une tension d'ionisation de 70 eV. Après ionisation dans la source, les composés sont envoyés vers un quadripôle puis vers un électromultiplicateur. Ce détecteur permet de déterminer le spectre de masse des composés. Chaque spectre est ensuite comparé aux spectres présents dans la bibliothèque NIST. Le composé correspondant au spectre est ainsi identifié. Le détecteur MS n'est pas utilisé pour quantifier car sa sensibilité varie au cours du temps.

II.B.3.b.2 Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FIS/MS

Pour pouvoir détecter et quantifier des faibles concentrations de quelques dixièmes de ppb à quelques ppb, telles que celles des intermédiaires réactionnels, une bonne sensibilité du système analytique est nécessaire. Pour cela, il est particulièrement important d'optimiser les paramètres de prélèvement et d'analyse suivants :

- (i) volume de prélèvement,
- (ii) débit de prélèvement,
- (iii) nature de l'adsorbant dans le cartouche de prélèvement (TDS),
- (iv) température de piégeage dans le TDS,
- (v) débit de transfert du TDS au piège de refocalisation (CIS),
- (vi) nature du piège dans le CIS,
- (vii) température de piégeage dans le CIS.

Le volume et le débit de prélèvement sont fixés, sauf indication contraire, à 1 L et 100 mL.min⁻¹. Le piège dans le CIS contient 20 mg de Carbopack B et la température de refocalisation est fixée à -100 °C. Les paramètres qui suivent ont fait l'objet d'une attention particulière afin d'optimiser la sensibilité du système analytique.

- **Nature de l'adsorbant et température de piégeage dans le TDS**

Le piégeage des COV sur cartouche de prélèvement est fonction de leur affinité pour l'adsorbant et de la température. La sélection des adsorbants et de la température du TDS est donc cruciale, d'autant plus que les intermédiaires réactionnels peuvent être de natures très variées (alcools, composés carbonylés, acides carboxyliques, ...).

Il existe différents types d'adsorbants. Aucun n'est universel. Trois familles d'adsorbants existent [3, 4]. Elles se distinguent par leur procédé de fabrication :

- (i) adsorbants inorganiques
- (ii) polymères poreux
- (iii) adsorbants à base de carbone : tamis moléculaires carbonés et noirs de carbone graphités

La première famille regroupe les adsorbants inorganiques. Le gel de silice en est le principal représentant mais il existe aussi des tamis moléculaires, à base d'alumino-silicates métalliques synthétiques ; le métal pouvant être le sodium, le potassium ou le calcium. Les Chromosorb G, P et W (terres de diatomées, c'est-à-dire de la silice amorphe) sont aussi des adsorbants inorganiques. Cette famille d'adsorbants est peu utilisée puisque ces adsorbants sont très hydrophiles et peuvent donc facilement retenir l'eau. Le piégeage de l'eau sur les cartouches d'adsorbant est problématique, comme nous allons en parler plus loin.

La seconde famille est la famille des polymères poreux. Ces polymères peuvent être de trois types différents :

- polymères linéaires,
- polymères homogènes, fabriqués à partir d'un seul monomère,
- polymères hétérogènes, fabriqués avec différents monomères.

Ces différents types de polymères ont la particularité d'être très purs, mais peu stables à haute température. Leurs caractéristiques, comme leur surface spécifique ou leur polarité, peuvent être complètement différentes de l'un à l'autre. Parmi tous les polymères poreux disponibles, les plus utilisés en désorption thermique sont les Tenax et le Chromosorb 106.

La troisième famille est la famille des adsorbants à base de carbone. Elle englobe, d'une part les tamis moléculaires carbonés et, d'autre part, les noirs de carbone graphité.

Les tamis moléculaires carbonés sont micro-poreux et présentent de grandes surfaces spécifiques ainsi qu'une distribution de la taille des pores assez restreinte. Ils sont non-polaires mais ont tout de même tendance à adsorber l'eau. De plus, des décompositions de composés réactifs, tels que le 1,3-butadiène ou l' α -pinène, ont déjà été observées à la surface de plusieurs tamis moléculaires carbonés. Il existe plusieurs types de tamis moléculaires carbonés. Les principaux sont les Carboxen (Carboxen 1000), les Carbosieve (Carbosieve SIII) et les Anasorb (Anasorb CMS).

Les noirs de carbone graphité sont très purs, non spécifiques, non poreux et hydrophobes. Ils ne retiennent pas les très petites molécules polaires comme l'eau. Cependant, certains de ces adsorbants comme le Carbotrap X et le Carbograph 5 ont déjà montré de

bonnes capacités de piégeage pour des composés de faibles masses molaires ; par exemple, le Carbotrap X piège le 1,3-butadiène et le Carbograph 5 les composés carbonylés [4].

Le Tableau 2 présente quelques caractéristiques de plusieurs des adsorbants évoqués [3] :

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Composés adsorbés	Température maximum (°C)
Carbopack C	12	C ₈ -C ₂₀	>400
Carbopack B	100	C _{5/6} -C ₁₄	>400
Chromosorb 106	700-800	C ₅ -C ₁₂	225
Tenax TA	35	C ₇ -C ₂₆	300
Carbosieve SIII	800	C ₂ -C ₅	>400
Carboxen 1000	>1200	C ₂ -C ₃	>400
Carbotrap X	240	C _{5/6} -C ₈	>400
Carbograph 5	560	C ₅ -C ₈	>400

Tableau 2 - Caractéristiques des principaux adsorbants dédiés à la préconcentration des COV présents dans l'air

Comme le montre le Tableau 2, plus la surface spécifique de l'adsorbant est grande, plus la longueur de chaîne des composés adsorbés est faible. C'est pourquoi il est nécessaire de combiner plusieurs adsorbants dans une seule cartouche afin d'étendre le spectre des composés adsorbables.

Au cours des expériences, une cartouche comportant trois lits d'adsorbants est utilisée. Elle contient 50 mg de Carbopack C, 100 mg de Carbopack B et 50 mg de Carbosieve SIII. De plus, la température du TDS au cours du prélèvement est fixée à 10 °C. Les performances de ce type de cartouche lors d'expériences sous air sec ont été très satisfaisantes. Cependant, des expériences effectuées en présence d'eau ont montré les limites de cette composition de cartouche. En effet, le piégeage important de l'eau dans la cartouche a eu pour effet d'éteindre le FID en cours d'analyse.

Le piégeage de l'eau sur les cartouches d'adsorbant est problématique car, même pour des humidités relatives faibles, l'eau est présente en très grande quantité, de l'ordre de plusieurs milliers de ppm. Ainsi, à 23 °C, une humidité relative de seulement 10 % représente plus de 3000 ppm d'eau en phase gazeuse. L'eau peut donc avoir un effet négatif sur l'analyse. Elle peut par exemple éteindre la flamme d'un FID, comme dans notre cas, ou modifier la réponse et/ou les temps de rétention des composés. Afin d'éviter le piégeage de l'eau lors du prélèvement, deux possibilités sont offertes :

- sécher l'air en amont de la cartouche d'adsorbant
- choisir des adsorbants très hydrophobes ou modifier les conditions de prélèvement.

Sécher l'air est possible grâce à différents moyens : tube Nafion, cryogénie, desséchant, etc. [5]. Cependant, souvent, ces techniques engendrent la perte de composés ou la contamination de l'air prélevé. Pour éviter ces inconvénients, il est préférable de chercher à diminuer la rétention de l'eau sur la cartouche d'adsorbant. Il est alors possible soit

d'améliorer la méthode de prélèvement en diluant l'air par de l'air sec ou en augmentant la température de piégeage, soit de changer la nature de l'adsorbant et choisir un adsorbant plus hydrophobe.

En effet, dans le premier cas, diluer par de l'air sec ou augmenter la température de piégeage a pour effet de diminuer l'humidité relative de l'air prélevé. Lhuillier et al. [6] et Fastyn et al. [7] montrent que la rétention de l'eau des adsorbants est fonction de l'humidité relative. D'une manière générale, en-dessous de 50 % en humidité relative, la rétention est très réduite pour presque tous les adsorbants cités précédemment. Cependant, il est parfois difficile d'appliquer l'une de ces méthodes. Il est alors nécessaire de choisir un adsorbant plus hydrophobe. De ce point de vue, il existe plusieurs possibilités. Par exemple, les noirs de carbone graphités piègent l'eau, mais beaucoup moins que les tamis moléculaires carbonés [7].

Pour faciliter le choix de la ou des cartouches de prélèvement, quatre cartouches ont été testées. Les premiers tests ont consisté à évaluer le piégeage de l'eau et de l'éthanol par différentes cartouches contenant trois ou quatre adsorbants différents. Pour cela, de l'air chargé en éthanol à une humidité relative d'environ 50 % était généré. Puis un litre de cet air était prélevé à un débit de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La nature et la masse des adsorbants qui composent les lits des cartouches testées sont regroupés dans le Tableau 3.

	1° lit	2° lit	3° lit	4° lit
Cartouche 1	Carbopack C (60/80, 50 mg)	Carbopack B (60/80, 100 mg)	Carbosieve SIII (60/80, 50 mg)	
Cartouche 2	Carbopack C (60/80, 50 mg)	Carbopack B (60/80, 100 mg)	Carbopack X (60/80, 50 mg)	
Cartouche 3	Carbopack C (60/80, 50 mg)	Carbopack B (60/80, 100 mg)	Carbopack X (60/80, 50 mg)	Carbosieve SIII (60/80, 5 mg)
Cartouche 4	Carbopack C (60/80, 50 mg)	Carbopack B (60/80, 100 mg)	Carbographe 5 (40/60, 100 mg)	

Tableau 3 - Nature et masse des adsorbants composant les lits des cartouches de prélèvement testées pour l'optimisation de l'analyse par TD/GC/MS/FID

A une température de 10°C , seule la cartouche 2, contenant du Carbopack X, ne provoque pas l'extinction de la flamme du FID et permet la détection de l'éthanol. Le choix s'est donc porté sur cette cartouche pour le prélèvement d'air humide. Pour éviter d'éventuelles rétentions d'eau de la part de cette cartouche, la température du TDS est par ailleurs augmentée à 15°C .

• Débit de transfert de la cartouche au CIS

Après prélèvement sur cartouche, les composés sont thermodésorbés, transférés et refocalisés vers le CIS. L'efficacité de la thermodésorption dépend de la température mais aussi du débit de désorption. La Figure 12 montre que l'aire des pics des BTEX augmente

lorsque le débit de transfert augmente. Pour un débit de transfert de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, l'aire est doublée par rapport à celle observée à un débit de $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. De plus, à des débits inférieurs à $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, une 2^{ème} désorption de la cartouche fait apparaître sur le chromatogramme à nouveau les pics de BTEX. Ceci montre qu'une partie des composés reste donc adsorbée dans le TDS si le débit de transfert est trop faible. Il est donc nécessaire d'imposer un débit suffisant pour désorber l'ensemble des composés. Afin de prendre en compte des composés plus difficilement désorbables que les BTEX, un débit de transfert de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a été choisi pour la suite des analyses, en ayant pris la précaution de vérifier que cela n'entraînait pas de perçage des espèces les plus volatiles au niveau du CIS maintenu à -100°C .

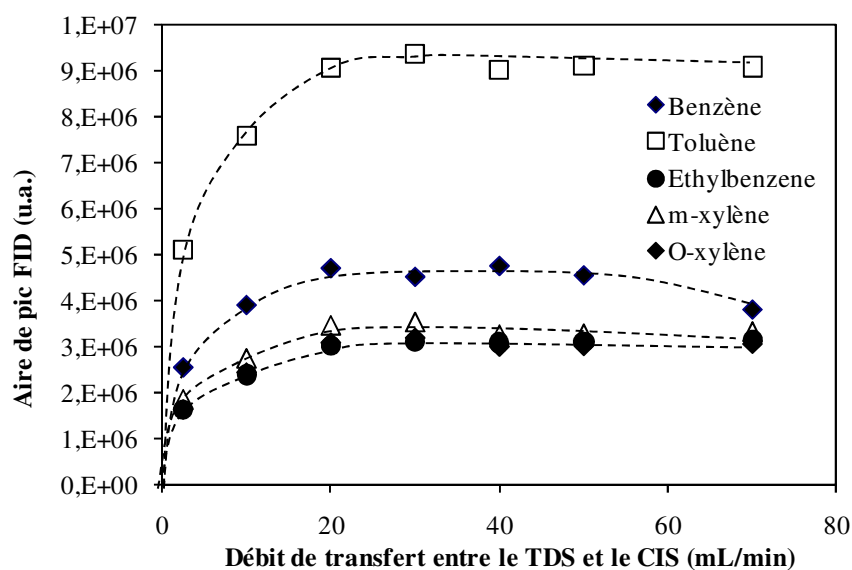


Figure 12 - Influence du débit de transfert entre le TDS et le CIS sur l'aire de pic FID des BTEX en mode online

- **Températures de désorption du TDS et du CIS**

Les températures de désorption du TDS et du CIS sont fixées à 250°C . Des températures de désorption élevées peuvent entraîner une dégradation des composés piégés sur les adsorbants. Par exemple, Kornacki et al. [8] ont observé la transformation d'alcools en cétones et en aldéhydes sur certains adsorbants. Afin de déterminer si une température de désorption est capable de dégrader les composés adsorbés, l'une des possibilités est d'observer si des composés sont formés lors d'analyses d'étalons. Au cours des étalonnages présentés dans la partie II.B.3.b.3 p. 79, aucun composé n'a été formé. Ceci montre que la dégradation thermique des composés adsorbés lors de leur désorption du TDS et du CIS à 250°C n'est pas significative.

- **Récapitulatif des paramètres du système analytique**

Le Tableau 4 récapitule les paramètres utilisés dans le cas de prélèvements d'air sec et dans le cas de prélèvements d'air humide.

	Air sec	Air humide
Prélèvement		
Mode		Splitless
Débit (mL/min)		100
Température (°C)	10	15
Cartouche d'adsorbant		
1° adsorbant		Carbopack C
2° adsorbant		Carbopack B
3° adsorbant	Carbosieve SIII	Carbopack X
Transfert sur le 2° piège		
Débit (mL/min)		50
Vitesse de montée en température (°C/Min)		50
Température de fin (°C)		250
Température du 2° piège (°C)		-100
Durée de maintien de la température finale (min)		5
Composition		Carbopack B
Injection		
Mode		Splitless
Vitesse de montée en température (°C/s)		12
Température de fin (°C)		250
GC		
Mode		Débit constant
Débit (mL/min)		4
Logiciel		Agilent MSD ChemStation
Détecteurs		FID/MS
Colonne		
Nom		DB5-MS
Nature		film de 5 % phényl méthyl polysiloxane
Longueur (m)		60
Diamètre (µm)		350
Epaisseur de film (µm)		0,25
Détecteur FID		
Température (°C)		250
Combustible		H ₂
Débit (mL/min)		40
Comburant		Air
Débit (mL/min)		450
Durée de cycle		
Refroidissement (min)		10
Prélèvement (min)		10
Transfert (min)		10,2
Analyse (min)		26,5

Tableau 4 – Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS associé au réacteur statique

II.B.3.b.3 Etalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS

La méthode présentée précédemment a été utilisée comme méthode dite de « screening » de manière à identifier les espèces formées au cours des dégradations. Puis ces composés, accompagnés d'espèces également susceptibles de se former d'après l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I, au total une cinquantaine de composés, ont été étalonnés. Face à la difficulté de réaliser l'étalonnage de tous les composés par une unique méthode, trois méthodes différentes ont été utilisées :

- (i) Par le biais d'un mélange étalon gazeux de COV. Dans ce premier cas, une bouteille de gaz contenant un mélange de COV est utilisée pour doper la cartouche de prélèvement. L'air issu de la bouteille est dilué par de l'air zéro une ou deux fois afin d'obtenir des concentrations faibles et de pouvoir varier la concentration.
- (ii) Par le biais d'un mélange de COV liquide. Les composés sont mélangés dans du méthanol. 1 μ L de ce mélange est dopé sur la cartouche de prélèvement via une colonne de silice désactivée chauffée à 200 °C dans un four de GC. La concentration des composés dans la solution est variée afin d'obtenir une courbe d'étalonnage.
- (iii) Par le biais du banc de génération. Un mélange liquide des composés est vaporisé et dilué grâce au banc de génération de COV.

Dans la mesure du possible, chaque composé est étalonné en air sec et en air humide. Cependant, l'étalonnage du mélange de COV liquide n'a pas pu être réalisé en air humide du fait de la technique de dopage. D'autre part, les gammes de concentration dépendent des méthodes d'étalonnage mais sont toutes comprises entre 0,1 et 100 ppb. L'étalonnage de chaque composé est réalisé avec au minimum trois concentrations différentes. Chaque concentration est répétée trois ou quatre fois. Pour chaque composé, un minimum de 9 points est donc obtenu. Certains composés tel que le toluène ont été étalonnés à plusieurs reprises et à l'aide de plusieurs méthodes, afin de valider la cohérence entre les étalonnages.

Les Tableau 5, Tableau 6 et Tableau 7 regroupent pour chaque méthode les composés étalonnés, les temps de rétention chromatographiques t_R , les coefficients directeurs k et les coefficients de corrélation R^2 de leurs droites d'étalonnage ainsi que leurs limites de détection.

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 pour plus de 40 composés sur la cinquantaine de composés étalonnés. La linéarité des courbes d'étalonnage sont donc acceptables, quelle que soit la méthode d'étalonnage. De plus, les coefficients de réponse d'un même composé obtenus par deux méthodes d'étalonnage différentes, par exemple ceux du toluène et du benzaldéhyde, ont des écarts relatifs inférieurs à 5 %. Ceci montre que les méthodes d'étalonnage sont en accord. Une différence de coefficients de réponse existe néanmoins entre les étalonnages réalisés en air sec et ceux réalisés en air humide. Tout particulièrement, les coefficients de l'acétaldéhyde et de l'éthanol chutent en air humide. Cette chute peut s'expliquer par le fait que ces composés très volatils ont des capacités d'adsorption inférieures sur le Carboxipack X, l'un des adsorbants utilisés pour le prélèvement d'air humide, que sur le Carboxisieve SIII, l'un des adsorbants utilisés pour le prélèvement d'air sec.

Cependant, même si la totalité de ces composés n'est pas adsorbée sur le Carbopack X, la linéarité des courbes d'étalonnage est suffisante pour pouvoir utiliser cet étalonnage. Par ailleurs, les limites de détection de tous les composés, à l'exception de l'acétaldéhyde et de l'éthanol en air humide, ne dépassent pas 55 ppt. Cette valeur est satisfaisante dans le cadre de nos expériences. Cette première méthode analytique est donc très sensible pour de nombreux composés pouvant se former pendant la dégradation photocatalytique des composés modèles.

Composé	t _R (min)	k (u.a./ppb)		R ²		LD (ppt)	
		Sec	Humide	Sec	Humide	Sec	Humide
Acétaldéhyde	5,60	117 013	16 535	0,9998	0,8960	43	302
Ethanol	7,42	240 031	31 712	0,9996	0,9951	21	158
Acroléine	8,32	169 966	104 969	0,9110	1,0000	29	48
Acétone	8,36	340 858	300 768	1,0000	0,9983	15	17
Propanal	8,44	463 471	378 867	1,0000	1,0000	11	13
Isopropanol	8,58	449 054	301 867	1,0000	0,9999	11	17
Méthylvinylcétone	10,65	421 774	369 944	0,9999	0,9997	12	14
Butanone	10,81	403 814	372 251	1,0000	0,9996	12	13
Butanal	10,85	610 521	522 789	0,9999	0,9995	8	10
2-méthylfurane	10,99	910 955	762 601	0,9998	0,9999	5	7
Isobutanol	11,53	799 585	668 757	0,9999	0,9992	6	7
Acétate d'éthyle	11,22	466 968	405 581	1,0000	0,9998	11	12
1-butanol	12,16	649 207	599 297	0,9996	0,9942	8	8
Toluène	13,99	1 522 090	1 298 157	0,9999	0,9994	3	4
Acétate de butyle	14,48	903 295	833 381	0,9999	0,9981	6	6
Benzaldéhyde	16,76	1 083 342	941 297	0,9989	0,9688	5	5
Chlorométhane	5,09	100 476		0,9978		30	
Chloroéthane	7,14	343 290	207 388	0,9990	0,9999	9	16
Dichlorométhane	9,59	158 831	179 505	0,9992	0,9999	21	18
Chloroforme	11,54	170 604	196 705	0,9993	1,0000	22	15
Tétrachlorométhane	12,25	696 834	876 998	0,9981	1,0000	14	4
Trichloréthylène	12,93	549 805	551 648	0,9917	0,9997	8	2
Chlorobenzène	15,31	1 247 810	1 464 320	0,9997	1,0000	5	3

Tableau 5 – Résultats de l'étalonnage par le biais du mélange étalon gazeux

Composé	t _R (min)	k (u.a./ppb)		R ²		LD (ppt)	
		Sec	Humide	Sec	Humide	Sec	Humide
Formiate de méthyle	6,70	90 588		0,9998		55	
Formiate d'éthyle	9,12	207 546		0,9999		24	
Acétate de méthyle	9,41	249 074		0,9999		20	
1-propanol	10,18	229 899		0,9953		22	
2-butanol	11,18	457 841		0,9998		11	
2-méthylbutanal	12,25	496 415		0,9997		10	
3-pentanone	12,75	757 537		0,9999		7	
Pentanal	12,79	527 598		0,9999		9	
Toluène	14,00	1 494 528	1 001 472	1,0000	0,9931	3	3
Hexanal	14,39	379 762		0,9997		13	
Toluène	14,00	1 474 917	1 534 298	0,9879	0,9866	3	3

Tableau 6 – Résultats de l'étalonnage par le biais du banc de génération

Composé	t _R (min)	k sec (u.a./ppb)	R ² sec	LD sec (ppt)
Formiate de propyle	11,38	325 863	0,9927	15
Benzène	12,16	1 582 256	0,9102	3
Formiate de butyle	13,13	375 097	0,9990	13
Acétate de butyle	14,41	601 022	0,9979	8
Formiate de pentyle	14,65	472 906	0,9926	11
Heptanal	15,75	710 984	0,9914	7
Benzaldéhyde	16,75	1 092 313	0,9980	5
Octanal	17,03	830 389	0,9893	6
O-crésol	17,63	992 097	0,9994	5
m+p-crésol	17,86	811 884	0,9983	6
Nonanal	18,22	744 609	0,9682	7
Décanal	19,32	620 704	0,8847	8
2-pentanone	12,49	1 055 074	0,9993	5
Acétate de propyle	12,90	567 766	0,9996	9
1,3,5-triméthylbenzène	16,75	2 468 461	0,9975	2
Décane	16,95	1 486 000	0,9990	3
1,2,4-triméthylbenzène	17,10	1 711 784	0,9995	3
1,2,3-triméthylbenzène	17,48	1 524 807	0,9994	3

Tableau 7 – Résultats de l'étalonnage par le biais du mélange liquide

II.B.3.c Analyse du formaldéhyde

II.B.3.c.1 Introduction à l'analyse du formaldéhyde

Le formaldéhyde est le sous-produit majeur de l'oxydation photocatalytique de la plupart des COV. Il est donc indispensable de pouvoir l'analyser. Cependant, la méthode « screening » présentée dans la partie II.B.3.b (p. 70) a montré son incapacité à pouvoir le détecter. Il a donc été nécessaire de rechercher une seconde méthode d'analyse, spécifique au formaldéhyde. L'analyse de ce composé présente une certaine difficulté en raison de sa volatilité et de son instabilité. Pour analyser le formaldéhyde, une possibilité est de le dériver, c'est à dire de le faire réagir avec un autre composé chimique à la surface de l'adsorbant d'une cartouche de prélèvement. Le formaldéhyde est alors sous une forme dérivée et peut être plus facilement analysé.

Deux méthodes analytiques ont été testées ; elles reposent toutes les deux sur la dérivation du formaldéhyde par une hydrazine sur des cartouches de prélèvement. Cette dérivation conduit à la formation d'un hydrazone. Les deux méthodes se distinguent par la nature de l'hydrazine et de l'adsorbant des cartouches de prélèvement mais également par le type de désorption de la cartouche et par le système analytique utilisé après désorption. Ces méthodes sont également applicables à l'ensemble des composés carbonylés, c'est à dire aux cétones et aux aldéhydes. Les caractéristiques des deux méthodes testées sont les suivantes :

- (i) Dérivation par la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) suivie d'une désorption chimique et d'une analyse par Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à une détection par absorption UV (HPLC/UV).

- (ii) Dérivation par la pentafluorophénylhydrazine (PFPH) suivie d'une désorption thermique et d'une analyse par GC.

II.B.3.c.2 Dérivation par la 2,4-dinitrophénylhydrazine et analyse par HPLC/UV

Cette première méthode d'analyse est la méthode de référence pour l'analyse des composés carbonylés [9]. Le prélèvement est réalisé sur des cartouches de gel de silice imprégnées de DNPH. La réaction qui a lieu sur ces cartouches entre la DNPH et les composés carbonylés est représentée sur la Figure 13. Cette méthode d'analyse de dérivation à la DNPH avait déjà été développée auparavant au laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai [10-12]. Les caractéristiques de cette méthode ont été adoptées pour la présente étude.

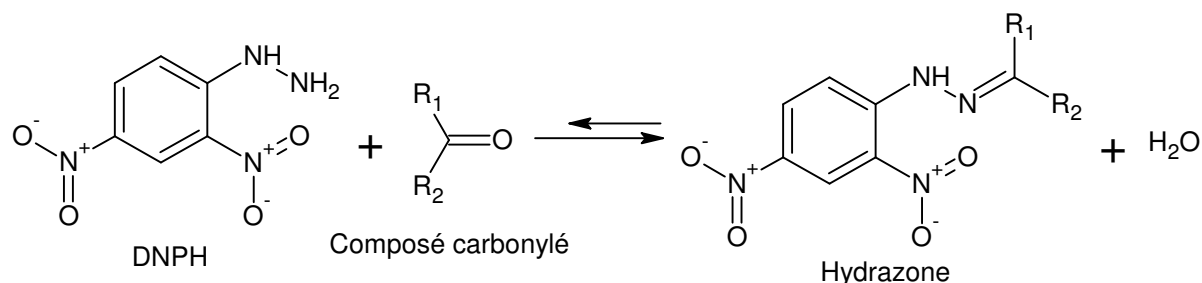


Figure 13 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la DNPH imprégnée sur cartouche de prélèvement

Les cartouches imprégnées de DNPH sont fournies par Waters. Le volume de prélèvement sur les cartouches a été varié de 1 à 5 litres avec un débit de 500 mL.min⁻¹. Après prélèvement, les cartouches sont désorbées par environ 3 mL d'acétonitrile. L'éluat est filtré et 20 à 50 µL de cet éluat sont ensuite injectés par le biais d'un passeur automatique d'échantillons dans un HPLC Alliance comportant un module de séparation Waters 2695 et détecteur UV Waters 2487. L'échantillon est entraîné au sein d'un courant de solvants, également appelé phase mobile, à un débit de 1,5 mL.min⁻¹ vers une colonne chromatographique Restek Pinnacle Ultra C₁₈ de 250 mm de longueur, de 4,6 mm de diamètre intérieur et de 5 µm de diamètre de bille. Cette colonne est thermostatée à 20 °C. Elle est remplie de billes de gel de silice greffé par des groupements C₁₈, qui confèrent à la colonne un caractère apolaire. Ces billes constituent la phase stationnaire du système chromatographique. Dans cette colonne, les composés présents dans l'échantillon interagissent à la fois avec la phase mobile et avec la phase stationnaire. Ces interactions sont différentes selon les composés, ce qui entraîne une séparation des composés. Après séparation dans la colonne chromatographique, les composés sont détectés par le biais d'un détecteur UV. La phase mobile est constituée de tétrahydrofurane, d'acétonitrile et d'eau. Afin d'optimiser la séparation des composés, les parts des 3 solvants sont modifiées tout au long de l'analyse. Pour cela, le gradient décrit dans le Tableau 8 est appliqué à la phase mobile.

Temps	% tétrahydrofurane	% acétonitrile	% eau
0	20	30	50
15	5	65	30
21	5	65	30
22	20	30	50
25	20	30	50

Tableau 8 – Evolution temporelle des parts de chaque solvant dans la phase mobile dans la méthode analytique DNPH/HPLC

Cette méthode a l'avantage d'être déjà utilisée au laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai. Cependant, la désorption par solvant crée une dilution de l'échantillon et ne permet que l'analyse d'une fraction de celui-ci. La limite de détection pour le formaldéhyde est évaluée à 10 ppb pour 1 L d'air prélevé et à 2 ppb pour 5 L d'air prélevé. Nous avons cherché à développer une méthode alternative permettant d'atteindre une limite de détection inférieure.

II.B.3.c.3 Dérivation par la pentafluorophénylhydrazine et analyse par GC

Cette seconde méthode consiste à dériver le formaldéhyde et les composés carbonylés en général par la Pentafluorophénylhydrazine (PFPH) suivant la réaction représentée sur la Figure 14. Il s'agit d'une méthode qui n'a été que peu utilisée jusqu'à présent [13-17]. Elle a été spécialement développée à l'Ecole des Mines de Douai pour la présente étude afin d'augmenter la sensibilité pour l'analyse du formaldéhyde. En effet, les hydrazones issus de la PFPH étant stables thermiquement contrairement à ceux issus de la DNPH, les premiers peuvent être désorbés thermiquement, contrairement aux seconds. Alors que la désorption chimique utilisée dans la méthode DNPH ne permet d'analyser qu'une fraction de l'échantillon, la thermodésorption permet d'analyser la totalité de l'échantillon. Cela explique l'augmentation de sensibilité observée [13-16].

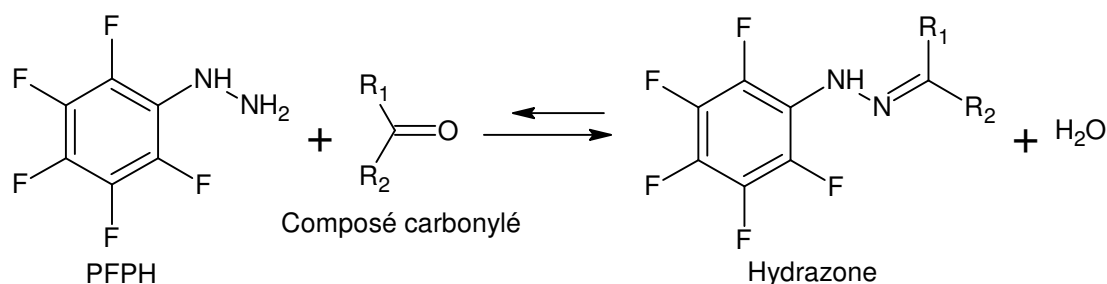


Figure 14 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la PFPH imprégnée sur cartouche de prélèvement

Le Tenax TA, un matériau adsorbant à base de polymère poreux, étant employé comme support de la PFPH pour cette méthode [13-16], la PFPH a été dopée sur des cartouches remplies avec 430 ± 20 mg de Tenax TA 60/80. Pour réaliser ce dopage, la méthode d'étalonnage par mélange liquide décrite dans la partie II.B.3.b.3 est employée, avec une

température du four de 220 °C, une durée de dopage de 10 min et un débit d'hélium de 26 mL.min⁻¹. Pour cela, la PFPH doit être solubilisée dans un solvant car elle est sous forme solide à température ambiante. Le solvant généralement utilisé est l'hexane [13, 14]. D'autres solvants peuvent être utilisés comme le dichlorométhane [16] ou le méthanol [14]. L'hexane a été dans un premier temps adopté mais la PFPH n'étant pas assez soluble dans l'hexane (45 ± 5 g.L⁻¹) pour permettre un dopage des cartouches de prélèvement suffisant, le dichlorométhane a été préféré à l'hexane.

Les ratios n(PFPH)/m(Tenax) rapportés dans les articles [14] et [13] sont respectivement égaux à 300 nmol/50 mg et 970 nmol/100 mg. Un ratio équivalent a été adopté pour réaliser le test de la méthode d'analyse. Les cartouches de prélèvement ont ainsi été dopées avec 4 000 nmol de PFPH. Ces dopages sont réalisés avant chaque prélèvement d'échantillons d'air, après un conditionnement des cartouches à 250 °C sous flux d'azote pendant plusieurs dizaines d'heures. Après les prélèvements, les cartouches sont thermodésorbées et analysées par le système TD/GC/FID/MS décrit dans la partie II.B.3.b.

Afin de tester la dérivation du formaldéhyde par la PFPH, du formaldéhyde gazeux a été généré par un banc à perméation. Un banc à perméation consiste en un four dans lequel est placé un tube à perméation contenant un composé tel que le formaldéhyde. Sous l'effet du chauffage à température constante, le composé traverse les parois du tube à un débit constant. Un flux d'air zéro l'entraîne alors vers une chambre de dilution, dans laquelle il est à nouveau mélangé à de l'air zéro à un débit déterminé. Le tube de formaldéhyde porté à 50 °C et avec un débit d'air de 1,1 L.min⁻¹, une concentration en formaldéhyde de 8 ppb a été mesurée en sortie du banc, en utilisant la méthode DNPH/HPLC présentée précédemment dans cette même partie. Cette concentration est variée en modifiant le débit d'air zéro.

Prélèvement	
Mode	Splitless
Volume (mL)	500
Débit (mL/min)	50
Température (°C)	20
Transfert sur le 2° piège	
Débit (mL/min)	100
Vitesse de montée en température (°C/Min)	50
Température de fin (°C)	250
Température de la vanne 6 voies (°C)	250
Température de la ligne de transfert (°C)	250
Température du 2° piège (°C)	-100
Durée de maintien de la température finale (min)	10
Injection	
Mode	Splitless
Vitesse de montée en température (°C/s)	12
Température de fin (°C)	250

Tableau 9 - Paramètres GC/MS/FID pour l'analyse du formaldéhyde après dérivation sur cartouche Tenax imprégné de PFPH

Le formaldéhyde a pu être détecté par GC/FID/MS sous la forme d'un hydrazone. Cependant, cet hydrazone était déjà détecté en grande quantité dans les blancs. Les

explications possibles sont soit que l'hydrazone était présent dans le PFPH pur, soit que le PFPH a réagi lors de l'analyse et a été transformé en l'hydrazone. La modification de certains paramètres de la méthode d'analyse tels que la température ou le débit de désorption n'ont pas permis de diminuer les niveaux des blancs. La répétition de 4 blancs de cartouches a permis de calculer un coefficient de variation des blancs de 20 %.

Malgré ces niveaux élevés des blancs de cartouche, un étalonnage a été réalisé en faisant varier la concentration en sortie du banc à perméation de 7 à 84 ppb et avec les paramètres de prélèvement et d'analyse regroupés dans le Tableau 9. La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la Figure 15 et montre une forte dispersion des points de mesure. Ceci est probablement dû à la dispersion des points des blancs.

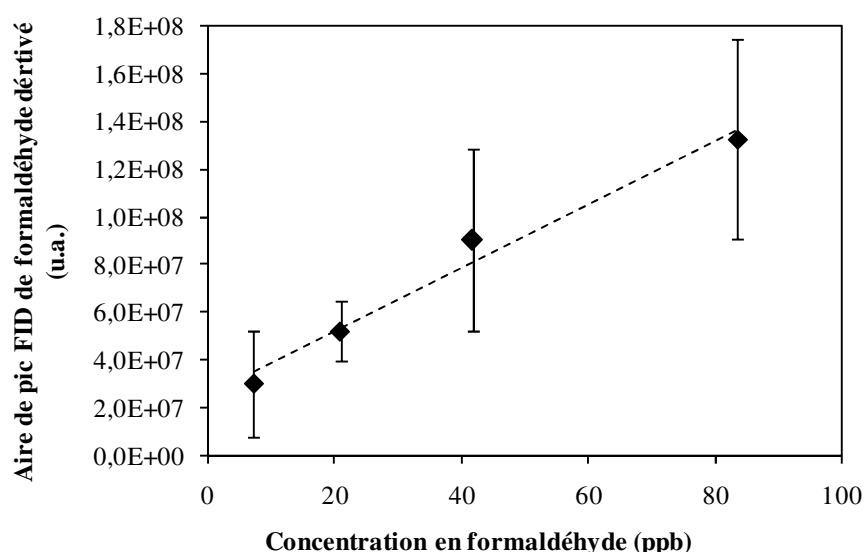


Figure 15 – Droite d'étalonnage du formaldéhyde dérivé par la PFPH

II.B.3.c.4 Comparaison des méthodes DNPH/HPLC et PFPH/GC

Afin de comparer les deux méthodes d'analyse, la concentration en formaldéhyde a été suivie durant trois expériences de dégradation photocatalytique du décane en utilisant l'une ou l'autre méthode. Durant deux de ces expériences, la concentration initiale en décane a été fixée respectivement à 41 et 593 ppb et le formaldéhyde a été analysé par la méthode PFPH/GC. Durant la troisième expérience, la concentration initiale en décane a été fixée à 800 ppb et la concentration en formaldéhyde a été suivie par la méthode de référence DNPH/HPLC. Les profils temporels de concentration du formaldéhyde obtenus au cours de ces expériences sont représentés sur la Figure 16.

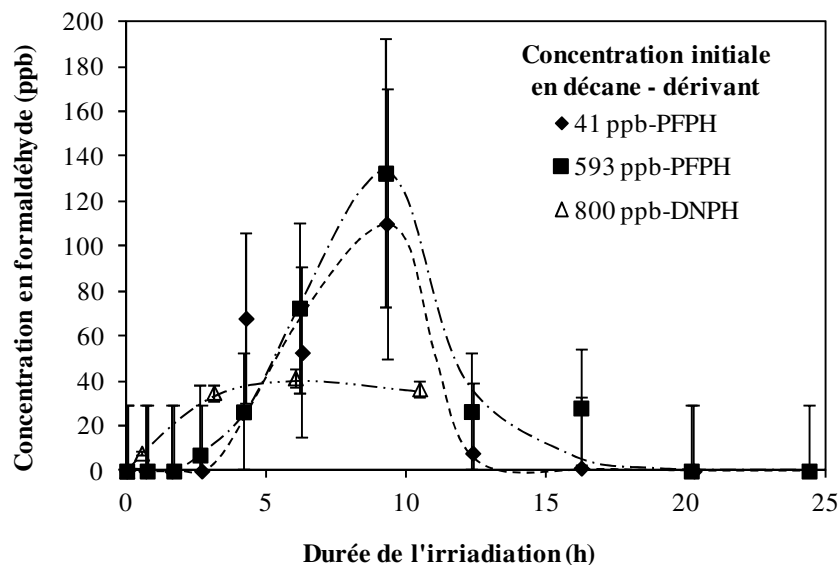


Figure 16 –Suivi de la concentration en formaldéhyde pendant la dégradation photocatalytique du décane grâce à deux méthodes d’analyse différentes : (i) dérivation par la PFPH, thermodésorption et analyse par GC/FID/MS (ii) dérivation par le DNPH, désorption chimique et analyse par HPLC/UV

Les courbes obtenues par DNPH/HPLC et par PFPH/GC ont des profils bien distincts :

- (i) Par PFPH/GC, les profils du formaldéhyde durant les deux expériences sont similaires. La formation du formaldéhyde débute à partir de 2 h. La concentration en formaldéhyde augmente alors rapidement pour atteindre 120-140 ppb à 9 h. Elle diminue ensuite aussi rapidement pour atteindre une concentration nulle entre 15 et 20 h, selon la concentration initiale en décane. Le formaldéhyde se formerait donc en grande quantité mais serait très rapidement éliminé, par dégradation photocatalytique.
- (ii) Par DNPH/HPLC, la concentration en formaldéhyde augmente rapidement de t_0 à 5 h et atteint plus de 40 ppb. Durant cette phase, le formaldéhyde est formé à l’issue de la dégradation photocatalytique du décane. Sa concentration diminue ensuite très lentement, sa formation est alors contrebalancée par sa dégradation photocatalytique. La disparition étant néanmoins très lente, le formaldéhyde semble être faiblement sensible au traitement photocatalytique.

Les profils de formation et de disparition obtenus par les deux méthodes sont typiques d’un intermédiaire réactionnel d’une dégradation photocatalytique. Cependant, selon la méthode d’analyse employée, les profils et les concentrations formées sont différents. L’une des deux méthodes aboutit donc à mesurer des concentrations biaisées. La méthode DNPH/HPLC est une méthode de routine au laboratoire de Douai et donne des concentrations en formaldéhyde avec une erreur de 10 %. Il est donc peu probable qu’elle conduise à des concentrations inexacts. Au contraire, les profils temporels du formaldéhyde obtenus par la méthode PFPH/GC ont deux particularités qui pourraient remettre en cause la méthode : (i) les concentrations en formaldéhyde formées sont quasiment identiques alors que les concentrations en décane sont de 41 et 593 ppb, des concentrations très éloignées l’une de l’autre (ii) l’erreur sur la concentration mesurée, calculée par rapport à la dispersion des points

d'étalonnage et des blancs de cartouche, atteint 60 ppb pour certains niveaux de concentrations ; elle est donc trop élevée pour permettre une précision suffisante sur la mesure de la concentration en formaldéhyde. Pour toutes ces raisons, la méthode DNPH/HPLC a été retenue pour l'analyse du formaldéhyde dans le réacteur.

II.B.3.d Analyse du phosgène

Comme le formaldéhyde, le phosgène est un composé difficile à analyser en raison de son manque d'affinité avec les adsorbants commercialisés et de sa dégradation rapide sur les adsorbants par réaction avec l'eau. Il n'a donc pas pu être détecté par la méthode « screening » par TD/GC/FID/MS. Comme expliqué dans la partie I.E.3 du chapitre bibliographique, l'une des seules techniques pour analyser le phosgène à faibles concentrations dans l'air est la dérivation. De plus, pour obtenir une sensibilité suffisante, la désorption doit être thermique. Muir et al. [18] proposent trois composés pouvant dériver le phosgène et permettre une désorption thermique : le 2-aminothiophénol, le 3,4-dimercaptotoluène et la 2-hydroxyméthylpiperidine. Ces composés sont présentés dans le chapitre bibliographique (I.E.3).

Du point de vue de l'efficacité de dérivation, les trois composés sont équivalents. Cependant, le 2-aminothiophénol et le 3,4-dimercaptotoluène ont les coûts les plus faibles. Le troisième a donc été écarté. De plus, à température ambiante, le 2-aminothiophénol (ATP) est liquide tandis que le diméthylformamide est solide. Un réactif liquide est préférable car il ne nécessite pas d'être dilué dans un solvant pour être dopé sur une cartouche de prélèvement. L'ATP a donc été retenu pour les essais.

Afin de dériver le phosgène comme le formaldéhyde à la surface d'un adsorbant, des cartouches de Tenax TA sont utilisées. Le dopage de ces cartouches avec l'ATP est réalisé avec la même technique que pour le PFPH, c'est-à-dire grâce à un four de GC, cette fois porté à 250 °C. La triéthylamine est également ajoutée car elle permet d'empêcher la cyclisation de l'ATP au niveau de ses atomes de soufre et d'azote. Ainsi préparée, la cartouche peut être analysée par le système TD/GC/FID/MS présenté dans la partie II.B.3.b.

Afin de tester la dérivation par l'ATP, une bouteille de phosgène à 598 ± 10 ppb dilué dans l'azote fournie par Praxair est utilisée. Son utilisation nécessite d'extrêmes précautions en raison de la dangerosité du phosgène. Ainsi, tout le circuit fluide a été balayé et mis sous pression avec de l'hélium. Les fuites ont été recherchées par le biais d'un détecteur d'hélium. Les paramètres d'analyse choisis sont très proches de ceux de Muir et al. [18]. Les premiers tests ont montré que le phosgène était bien dérivé par l'ATP mais que le composé obtenu était présent même dans le blanc, à un niveau relativement élevé. Cette contamination pourrait trouver son origine dans une contamination de l'ATP pur utilisé ou dans une transformation de l'ATP durant la phase de l'analyse. Afin de diminuer ce niveau de blanc et d'augmenter la sensibilité, certains paramètres d'analyse ont été modifiés. Ainsi, la température de piégeage sur cartouche a été augmentée de 10 à 25 °C afin de faciliter la réaction entre l'ATP et le phosgène. L'ensemble des paramètres est regroupé dans le Tableau 10.

Prélèvement	
Mode	Splitless
Débit (mL/min)	100
Température (°C)	25
Transfert sur le 2° piège	
Débit (mL/min)	100
Vitesse de montée en température (°C/Min)	50
Température de fin (°C)	250
Température de la vanne 6 voies (°C)	260
Température de la ligne de transfert (°C)	225
Température du 2° piège (°C)	-100
Durée de maintien de la température finale (min)	10
Injection	
Mode	Split
Débit de split (mL/min) (rapport de split)	36 (1/10)
Vitesse de montée en température (°C/s)	12
Température de fin (°C)	250

Tableau 10 – Paramètres GC/MS/FID pour l’analyse du phosgène après dérivation sur cartouche Tenax imprégné de 2-aminothiophénol

Il a été mis en évidence que le niveau de blanc dépend de la quantité d’ATP déposée sur la cartouche. Afin de diminuer ce niveau de blanc et également car l’ATP et la triéthylamine sont injectés purs donc en très grandes quantités, la quantité d’ATP dopée sur la cartouche a été réduite. Pour cela, le dopage est réalisé avec une fuite de 80 % (rapport de split de 1/5). Dans le même but, le volume de dopage pour les deux composés a été réduit de 1 à 0,1 µL. En procédant ainsi, la quantité d’ATP dopée sur les cartouches est d’environ 200 nmol. Muir et al. [18] dopaient une quantité d’ATP plus importante, 800 nmol. Néanmoins, la concentration maximum de phosgène durant les expériences a été estimée à 200 ppb, ce qui équivaut à 8 nmol de phosgène pour 1 L de prélèvement. Le rapport $n(\text{ATP})/n(\text{phosgène})$ est donc supérieur à 25. La quantité d’ATP peut par conséquent être considérée comme suffisante.

Le niveau de blanc ayant été minimisé et répété à de nombreuses reprises, le phosgène a été étalonné. Pour cela, la concentration en phosgène à la sortie de la bouteille étalon a été modifiée par dilution avec de l’air zéro pour être fixée à 50 puis 100 ppb. Pour ces deux concentrations, deux à trois répétitions ont été réalisées. La droite d’étalonnage obtenue, représentée sur la Figure 17, présente un coefficient de corrélation de 0,9999, indiquant une bonne justesse du modèle. Les aires de pic obtenues ont néanmoins une erreur-type d’environ 15 %, représentée par des barres d’erreur sur la Figure 17. Cela signifie que les concentrations en phosgène mesurées par cette méthode sont accompagnées d’une erreur relativement importante mais acceptable.

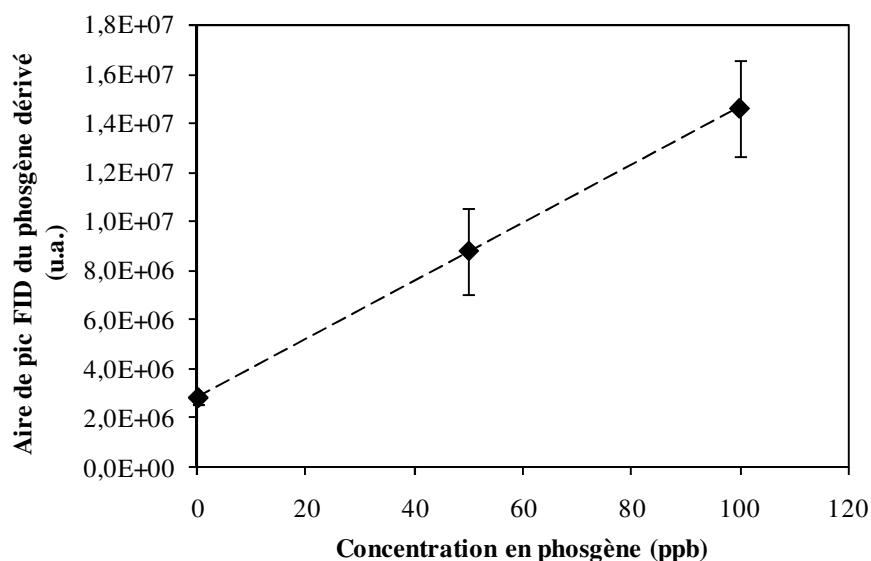


Figure 17 – Droite d'étalonnage du phosgène ; dérivation au 2-aminothiophénol et analyse TD/GC/FID/MS

II.B.3.e Analyse de CO et de CO₂

La détection et la quantification de CO et de CO₂ ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) à haute résolution Antaris IGS fourni par la société Thermo-Electron et équipé d'une cellule chauffée de 10 m de chemin optique et d'un détecteur MCT (Tellurures de Cadmium et de Mercure). Le niveau de CO₂ dans l'air ambiant varie habituellement de 350 à 400 ppm. Ces concentrations sont beaucoup plus élevées que les quantités de CO₂ formées lors de la minéralisation totale par photocatalyse des COV modèles à des concentrations de l'ordre de la ppb. Par exemple, dans le cas de la minéralisation totale de 800 ppb de toluène, la concentration de CO₂ attendue dans le réacteur resterait en dessous de 6 ppm. Afin de pouvoir détecter ces faibles quantités de CO₂, le CO₂ contenu dans l'air zéro a été éliminé par un système d'adsorption par variation de pression (PSA ou Pressure Swing Adsorption). Cet air pauvre en CO₂ (moins de 10 ppb) a été utilisé à la fois pour alimenter le générateur de COV et pour purger le dispositif optique de l'IRTF.

Les spectres IRTF ont été recueillis à l'aide du logiciel Result-3 et sont le résultat de 6 scans réalisés avec une résolution spectrale de 0,5 cm⁻¹. La bande d'absorption située dans la région 2388-2383 cm⁻¹ correspondant à la vibration de CO₂ par étirement asymétrique a été choisie pour la quantification. Pour éviter la zone de chevauchement des signaux d'absorption de CO et de H₂O, la quantification de CO est effectuée en utilisant la moyenne de quatre pics d'absorption de rotation associée à la vibration de C-O par étirement. Les bandes correspondant à ces pics sont les suivantes : 2163,5-2160,1 cm⁻¹, 2167,4-2163,7 cm⁻¹, 2170,7-2167,1 cm⁻¹, 2173,1-2171,9 cm⁻¹. Les courbes d'étalonnage de CO et de CO₂ ont été réalisées en balayant la cellule par un gaz étalon fourni par Praxair à un débit de 1L.min⁻¹. Les concentrations d'étalonnage ont été ajustées entre 240 ppb et 10. ppm. Pour chaque concentration, 500 scans ont été réalisés et moyennés. Le logiciel TQ-Analyste-8 a été utilisé

pour le traitement des données, que ce soit pour le tracé des courbes d'étalonnage que pour la quantification dans le réacteur. Les limites de détection ont été déterminées en calculant les concentrations correspondant à deux fois le bruit de fond dans les régions d'intérêt et sont égales à 10 ppb et 76 ppb respectivement pour CO_2 et CO.

II.B.4 Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique

Le protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique est représenté sous forme d'organigramme sur la Figure 18.

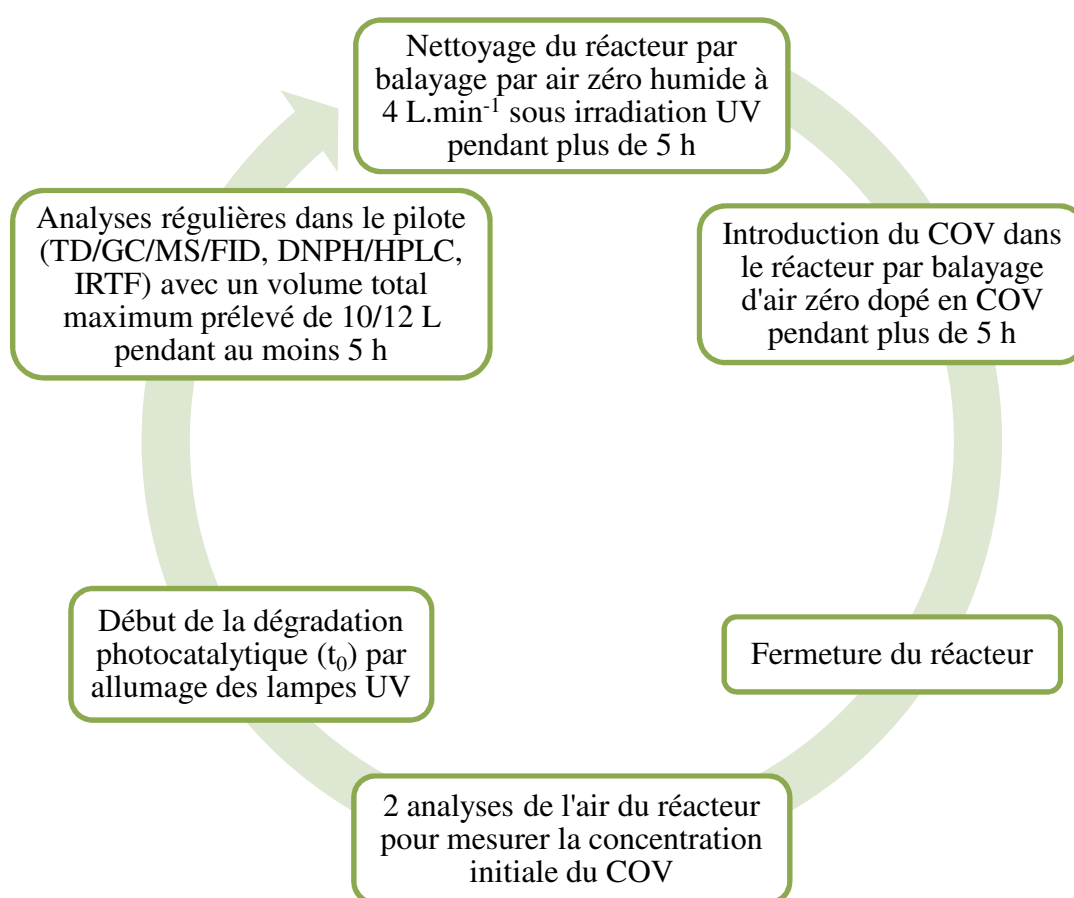


Figure 18 - Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique

II.C Réacteur dynamique et dispositif expérimental associé

Un second dispositif expérimental a été développé à l'Ecole des Mines de Nantes. Ce dispositif a pour objectif de se rapprocher des conditions réelles par l'utilisation d'un réacteur ayant les caractéristiques d'un système commercial de traitement de l'air. En effet, dans ce dispositif, le réacteur est dynamique alors que, dans le premier dispositif, le réacteur était

statique. La différence entre les deux systèmes se situe ainsi au niveau du transfert de matière. L'étude dans ce deuxième type de réacteur permet donc d'étudier l'influence du transfert de matière sur les mécanismes de dégradation photocatalytique des COV et particulièrement sur l'émission des intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse.

Le dispositif expérimental se compose donc d'un réacteur dynamique appelé « pilote » mais également, comme le premier dispositif, d'un dispositif de génération des COV, et d'un système analytique. Ces différents éléments ont été développés dans l'objectif de travailler avec des concentrations de l'ordre de la ppb. Dans la suite de cette partie, chacun de ces éléments est décrit.

II.C.1 Techniques de génération des COV

Deux techniques de génération différentes sont utilisées pour alimenter le réacteur en COV : la génération par ampoule sous vide et la génération par pression de vapeur saturante. Ces deux techniques consistent à générer une concentration élevée dans un réacteur tampon puis d'injecter une partie de l'air de ce réacteur tampon dans le réacteur dynamique fermé afin d'obtenir une concentration en COV de 800 ppb.

II.C.1.a La génération par ampoule sous vide

Cette première technique de génération est utilisée pour la génération du toluène. Elle consiste en l'injection de 42 μL de toluène liquide pur dans une ampoule en pyrex de 285 mL maintenue sous vide. Un vide inférieur à 300 mbar est créé initialement dans l'ampoule en aspirant l'air par une pompe à vide. Il a pour but de favoriser la vaporisation des COV et d'empêcher l'apparition d'une surpression trop élevée due à la vaporisation du liquide. L'ampoule est ensuite chauffée à 50 °C afin de compléter la vaporisation des COV. Après quelques minutes de chauffage et après un refroidissement à température ambiante, l'intérieur de l'ampoule est repressurisée par l'air ambiant par ouverture rapide de sa vanne. En tenant compte de la quantité initialement injectée et en considérant que l'intérieur de l'ampoule est à pression atmosphérique, le toluène a alors théoriquement une concentration d'environ 33 600 ppm. Après quelques minutes d'agitation de l'atmosphère à l'intérieur de l'ampoule par un agitateur magnétique pour homogénéisation, un volume de 10 mL de cette atmosphère est prélevé à l'aide d'une seringue à gaz et injecté dans le pilote.

II.C.1.b La génération par pression de vapeur saturante

Pour le décane, la technique de génération par ampoule sous vide ne peut pas être utilisée en raison du manque de volatilité de ce composé. Le décane a donc été généré dans le pilote par le biais de la pression de vapeur saturante de décane liquide. En effet, à une température donnée, la concentration au-dessus d'un liquide donné est fixe.

Pour réaliser cette génération, du décane liquide est versé dans un récipient en pyrex de 2 L. Ce récipient est maintenu à une température de 44 °C dans un bain-marie. A cette température, à pression atmosphérique, lorsque la pression de vapeur saturante du décane est atteinte au dessus du décane liquide, la concentration en décane dans l'air en équilibre avec le liquide est de 3 400 ppm. Pour obtenir une concentration en décane de 800 ppb dans le pilote, 100 mL de cet air sont ensuite prélevés grâce à une seringue à gaz et injectés dans le pilote.

II.C.2 Réacteur dynamique

II.C.2.a Description du réacteur dynamique

Les expériences de photocatalyse sont réalisées à l'intérieur d'un réacteur dynamique à multi-passages. Ce réacteur multi-pass consiste en une boucle en acier inoxydable dans laquelle l'air et les COV circulent en continu. Dans cette boucle est placé perpendiculairement à l'écoulement un filtre photocatalytique plan qui permet de dégrader les COV. Ce pilote a été conçu lors de la thèse de doctorat d'Audrey Maudhuit [19] pour des études sur le traitement photocatalytique de l'air. Il est représenté sur les Figure 19 et Figure 20 et se compose des éléments suivants :

- un ventilateur centrifuge qui met en mouvement l'air à l'intérieur du pilote à un débit constant contrôlé par ordinateur. Le débit a été choisi selon les résultats obtenus lors de la thèse d'Audrey Maudhuit [19]. Pour la plupart des essais, il a été fixé à $28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui équivaut à une vitesse au niveau du filtre de $0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et à 69 passages sur filtre par heure. Pour certaines expériences, le débit d'air a été augmenté à $144 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui équivaut à une vitesse au niveau du filtre de $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et à 345 passages sur filtre par heure. Ces débits sont proches de ceux habituellement rencontrés dans les systèmes de ventilation.
- un caisson de tranquillisation dans lequel sont disposés plusieurs points de piquage, utilisés comme entrée de l'air zéro pour le nettoyage du réacteur, pour l'injection des COV en début d'expérience et pour les prélèvements pour analyse de l'air. Lors du nettoyage du réacteur, l'air zéro ressort du réacteur par le biais de la vanne 5, située à proximité du filtre.
- un compartiment porte-filtre d'une forme carrée de 20 cm de côté permettant l'insertion d'un média photocatalytique. Le média est maintenu de façon verticale par un porte-filtre constitué de fines grilles en acier. Ainsi inséré, le média est placé perpendiculairement au flux d'air ; cette disposition favorise le contact entre le COV et le média, du fait de l'écoulement d'air traversant le média.
- quatre lampes fluorescentes Philips PL-S 9W/10/2P qui génèrent un rayonnement UVA (320-400 nm). Elles sont disposées parallèlement au média photocatalytique, à 28 cm de celui-ci.
- un circuit de by-pass en PVC parallèle à la section filtre qui permet de dévier le flux au sein du pilote lorsque le média ne doit pas être balayé par l'air. Il n'a été utilisé que pour les expériences d'adsorption des COV sur le média photocatalytique.
- plusieurs sondes : un hygromètre près du média pour les mesures de température et d'humidité relative, un diaphragme en aval du caisson pour la mesure du débit, des prises de

pression de part et d'autre du média pour le suivi des pertes de charges à la traversée du média.

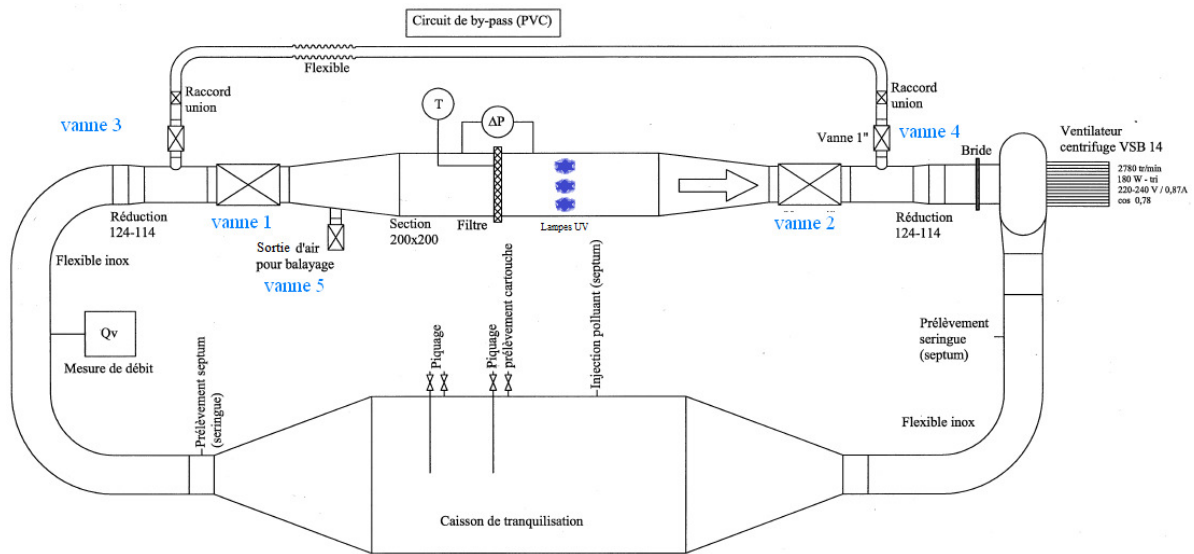


Figure 19 – Schéma du pilote photocatalytique à régime dynamique

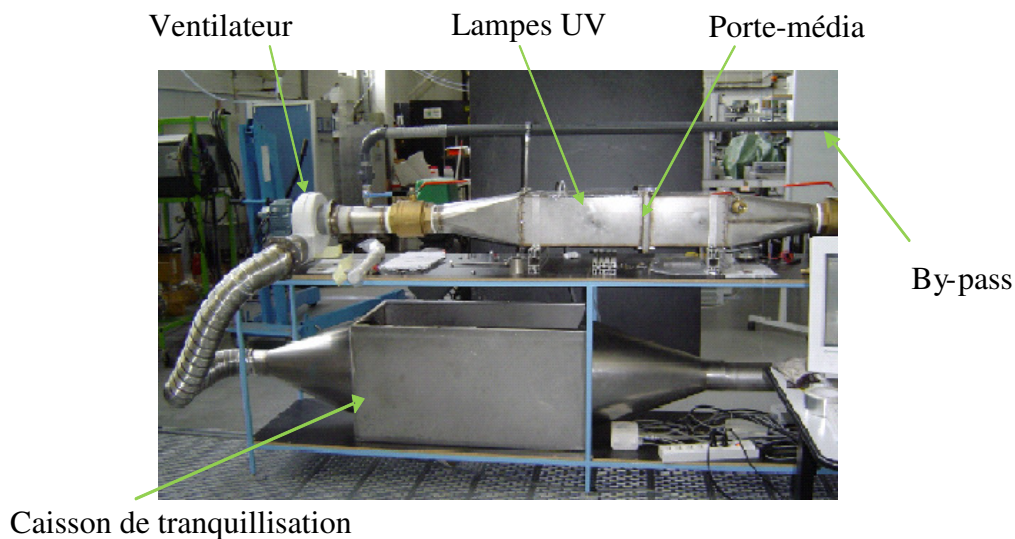


Figure 20 – Photographie du pilote photocatalytique à régime dynamique

II.C.2.b Nature du média photocatalytique

Le média photocatalytique utilisé pour cette étude a été fourni par la société Ahlström et consiste en une fine feuille fibreuse composée d'un mélange de cellulose, de polyester et de polyamide sur laquelle est déposé du TiO_2 mélangé à du SiO_2 (50/50 massique), le SiO_2 faisant office de liant entre le TiO_2 et le support. Le grammage total du média est de 60 g.m^{-2} et les grammages du SiO_2 et du TiO_2 sur le média sont tout deux de 17 g.m^{-2} . Le média a une épaisseur de $250 \mu\text{m}$. Des photographies du média obtenues par un Microscope Electronique à

Balayage (MEB) sont présentées sur la Figure 21. La nature fibreuse du support est visible sur ces photographies. Les clichés montrent également que des agglomérats de SiO_2 et de TiO_2 se trouvent entre les fibres du support, ce qui permet la mise en contact entre les COV et le média et ainsi favoriser l'adsorption des COV sur le média. La puissance UV reçue par le média pour la gamme de longueurs d'onde 355-375 nm est homogène sur l'ensemble du plan du média et a été évaluée à $0,6 \pm 0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ par un radiomètre Fisher VLX-3W fourni par Bioblock Scientific.

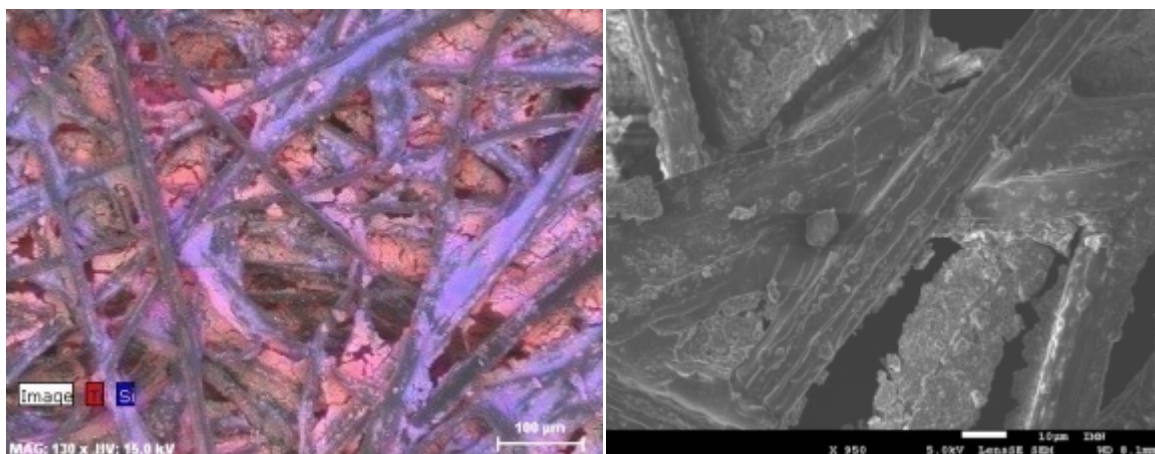


Figure 21 – Photographies microscopiques du média photocatalytique réalisées par Microscope Electronique à Balayage

II.C.2.c Etanchéité du réacteur dynamique

Pour déterminer l'étanchéité du pilote, les fuites ont tout d'abord été recherchées en injectant du méthane dans le pilote et en parcourant ses parois à l'aide d'un détecteur de méthane. Les fuites détectées ont ensuite été colmatées. Puis, afin de quantifier les pertes dues au manque d'étanchéité du pilote, du toluène a été injecté dans le pilote et sa concentration a été suivie sur plus de 20 heures. Plusieurs essais ont été réalisés. Ils sont représentés sur la Figure 22 par l'évolution temporelle de la concentration en toluène. Les concentrations mesurées ne sont pas très homogènes mais permettent tout de même de conclure sur l'étanchéité du pilote. En effet, les pentes des courbes, qui sont regroupées dans le Tableau 11, sont en moyenne de $1 \pm 3 \text{ ppb par heure}$. Ceci montre que le pilote est suffisamment étanche pour des expériences de quelques heures.

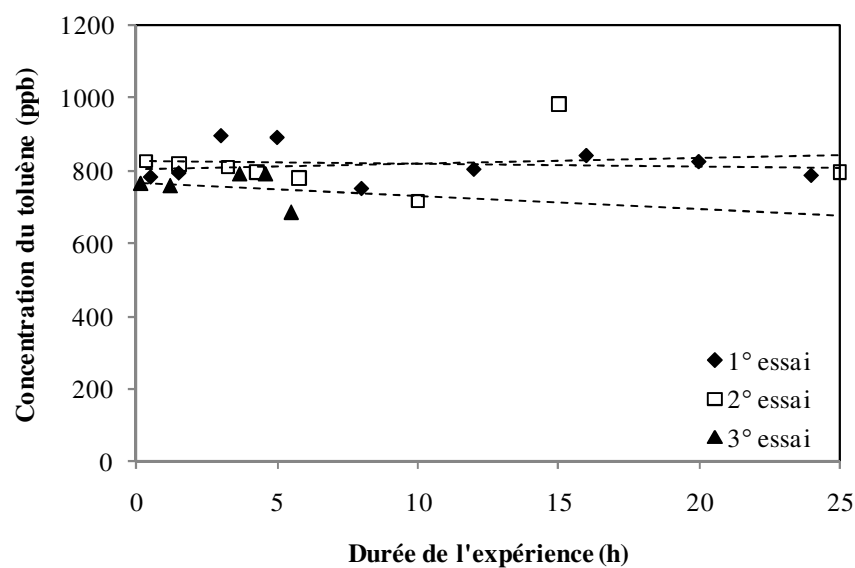


Figure 22 – Evolution temporelle de la concentration en toluène lors des essais d'étanchéité du pilote

Vitesse de diminution de la concentration en toluène dans le pilote (ppb.h ⁻¹)	
1° essai	0,8
2° essai	-1,4
3° essai	3,6
Moyenne	1
Ecart-type	3

Tableau 11 – Vitesse de diminution de la concentration en toluène dans le pilote lors de plusieurs essais d'étanchéité

II.C.2.d Adsorption sur le filtre

Afin d'évaluer la quantité de COV adsorbée sur le filtre, les vannes 1 et 2 sont fermées et les COV sont mis en balayage dans le pilote par l'intermédiaire du by-pass, comme représenté sur la Figure 23. Le filtre est ainsi isolé des COV dans un premier temps.

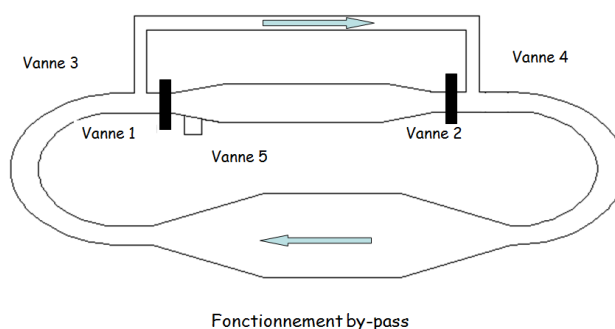


Figure 23 – Schéma de fonctionnement du pilote pour des essais d'adsorption sur filtre

Lorsque la concentration en COV dans le pilote est homogène, les vannes 1 et 2 sont ouvertes. Les COV peuvent alors entrer en contact avec le filtre et s'y adsorber. Dans le même temps, l'ouverture des vannes 1 et 2 provoque une augmentation du volume dans lequel circulent les COV, ce qui s'apparente à un phénomène de dilution. Le volume de la section filtre est estimé à 57 L, ce qui équivaut à 15,6 % du volume total du pilote. Cela signifie que, lors de l'ouverture de la section « filtre », la diminution de concentration due à la dilution est de 15,6 % par rapport à la concentration initiale.

Cette diminution de concentration est également estimée par un test dans le pilote avec le toluène et en l'absence de filtre. Deux types d'expériences ont été réalisés pour le toluène, l'un avec le filtre et l'autre sans le filtre. Pour le décane, seules des expériences d'adsorption sur le filtre ont été menées. Chaque expérience est répétée deux à trois fois. Par ces expériences, la diminution de concentration due à la dilution a été estimée à 14 ± 2 % de la concentration initiale. Ce résultat est en accord avec la perte calculée par rapport aux volumes du pilote. Les pertes en COV dues à l'adsorption sur le filtre sont regroupées dans le Tableau 12. La perte de concentration due à l'adsorption est calculée en soustrayant la perte sans filtre de la perte avec filtre. Ces pertes sont également reportées dans le Tableau 12. Pour le toluène et pour le décane, 4 ± 3 % et 1 ± 2 % de la quantité initiale s'adsorbent respectivement sur le filtre. Ces quantités sont faibles par rapport aux quantités initiales. De plus, l'adsorption se fait à la fois sur SiO_2 et sur TiO_2 , réduisant ainsi la quantité adsorbée sur les sites actifs responsables de la dégradation photocatalytique. Ces diminutions des concentrations en décane et en toluène restent mineures par rapport aux diminutions dues à la dégradation photocatalytique. Elles n'ont donc pas d'effet sur les vitesses de dégradation photocatalytique du toluène et du décane. Pour le trichloréthylène, les essais d'adsorption sur le filtre n'ont pas été réalisés. Cependant, Demeestere et al. montrent que la capacité d'adsorption du trichloréthylène sur le TiO_2 P25 est cinq fois inférieure à celle du toluène sur le même matériau [20]. Il est donc probable que, comme pour les deux autres composés, la quantité de trichloréthylène adsorbée sur le filtre initialement est trop faible pour avoir un effet sur la vitesse globale apparente de disparition photocatalytique du trichloréthylène.

	Dilution (%)	Dilution + adsorption (%)	
		Toluène	Décane
1° essai	14,2	17,8	14,0
2° essai	12,5	19,2	16,6
3° essai	14,4	15,2	
Moyenne	14	17	15
Erreur-type	1	2	2
Adsorption (%)		4	1

Tableau 12 – Pourcentages de perte en concentration en COV dans le pilote lors des expériences de dilution et d'adsorption sur filtre

II.C.3 Méthodes analytiques associées au réacteur dynamique

II.C.3.a Introduction aux méthodes d'analyse

Comme pour le premier dispositif expérimental, plusieurs méthodes analytiques ont été développées dans l'optique d'analyser la plus large gamme possible de composés dans le réacteur dynamique. Pour cela, quatre éléments principaux sont utilisés :

- Un préleveur ACROSS (Automatic Clean Room Sampling System), qui est utilisé pour le prélèvement off-line d'échantillons sur cartouche d'adsorbant. Les échantillons sont ainsi préconcentrés sur cartouche avant d'être désorbés et analysés par les systèmes chromatographiques décrits ci-dessous.
- Un chromatographe en phase gazeuse (GC) Perkin Elmer équipé d'un thermodésorbeur (TD) et de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse (MS).
- Un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) Waters muni d'un détecteur UV.
- Un micro-GC équipé d'un catharomètre.

II.C.3.b Préleveur

Le préleveur ACROSS, fourni par Téra Environnement, permet de prélever de l'air et de piéger ainsi des COV sur des cartouches d'adsorbant. Il est équipé de quatre rampes de prélèvement, de six voies chacune. Il dispose ainsi au total de 24 emplacements pour cartouche. La moitié des voies peut être refroidie à -10°C par le biais d'un système pelletier. Une pompe aspire l'air et les débits de chaque rampe sont régulés par des régulateurs de débit massique différents. Le débit maximum de ces régulateurs est de $540 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une photographie du préleveur est présentée sur la Figure 24.

Les cartouches de prélèvement utilisées ont été choisies à partir du développement analytique réalisé à Douai. Elles ont donc été remplies avec trois lits d'adsorbant. Etant donné que les expériences dans le pilote sont réalisées avec de l'air humide, des adsorbants hydrophobes ont été préférés : le carbopack C (50 mg), le carbopack B (100 mg) et le carbopack X (50 mg). Les cartouches ont été fabriquées par la société Perkin Elmer. Elles sont nettoyées entre chaque prélèvement par chauffage à 300°C sous flux d'hélium dans un régénérateur thermique d'adsorbants (RTA) fourni par Téra Environnement.



Figure 24- Photographie du préleveur ACROSS

II.C.3.c Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS

Le système TD/GC/FID/MS est utilisé pour mesurer les concentrations d'une large gamme de COV dans le pilote, que ce soit les composés de départ ou les sous-produits.

Après préconcentration des composés sur des cartouches d'adsorbant, les composés sont désorbés à l'aide d'un thermodésorbeur (Turbomatrix TD, Perkin Elmer) par chauffage à 250°C. Les COV sont entraînés par de l'hélium vers un piège avec un débit de 40 mL.min⁻¹. Ce piège est refroidi à -30 °C et contient trois lits d'adsorbant : Carbopack C 80/100 (22,3 mg), Carbopack B 60/80 (38,8 mg) et Carbopack X 60/80 (22,9 mg). En passant à travers ce piège, les COV sont refocalisés sur les lits d'adsorbant. Ils sont ensuite désorbés du piège par un flash de température à 250 °C et par entraînement par un courant d'hélium. Ils sont ainsi conduits dans une ligne de transfert chauffée à 200 °C et aboutissant à la colonne chromatographique. La colonne utilisée est une colonne Rxi-624Sil MS fabriquée par la société Restek. Cette colonne est moyennement polaire, ce qui permet d'améliorer la séparation des composés polaires. Les caractéristiques de la colonne sont décrites plus précisément dans le Tableau 13. Après élution dans la colonne, le flux est divisé en deux parties égales par un diviseur de flux. La moitié du flux arrive ainsi à un détecteur à ionisation

de flamme (FID) et l'autre moitié à un spectromètre de masse (MS). Le FID permet de quantifier les composés et le MS de les identifier. Le système est représenté sur la Figure 25.

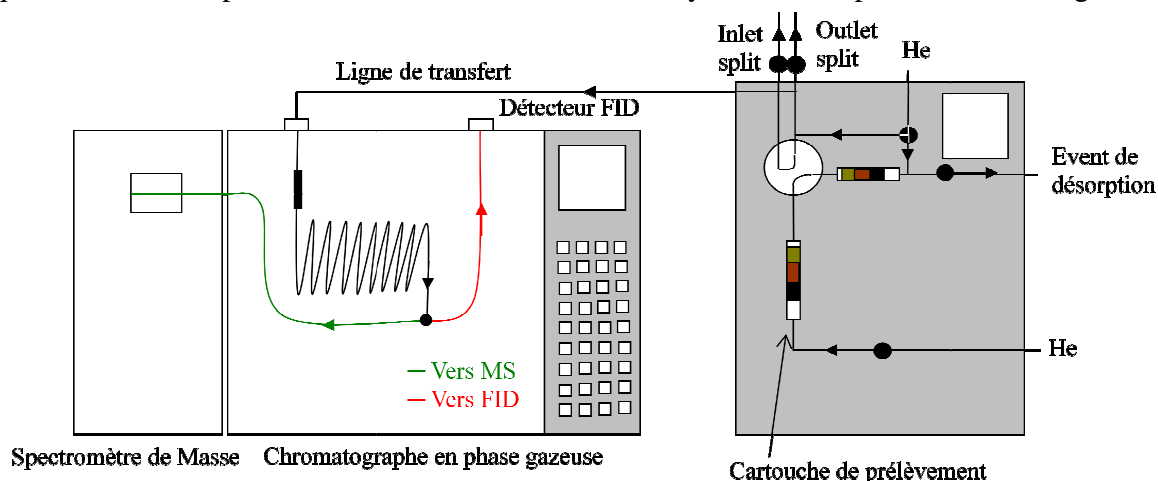


Figure 25 – Schéma du système TD/GC/MS/FID associé au réacteur dynamique

II.C.3.d Optimisation des paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FID/MS

Une méthode d'analyse a été développée dans l'optique de détecter et de quantifier le plus grand nombre de sous-produits dans la phase gazeuse. Pour cela, un mélange étalon de 29 COV gazeux a été réalisé et conditionné en bouteille par la société Praxair. Les COV présents dans le mélange ont été spécialement sélectionnés car ils avaient été identifiés comme sous-produits de dégradation photocatalytique des COV modèles soit lors des essais dans le réacteur statique, soit lors d'études précédentes. Ils sont regroupés dans le Tableau 14, partie II.C.3.f, et sont accompagnés de leurs concentrations dans le mélange, qui sont proches de 1 ppm.

Ce mélange a tout d'abord été utilisé pour optimiser la séparation chromatographique des COV. Plusieurs gradients ont été testés afin de diminuer le nombre de co-élutions. Le gradient suivant accompagné d'un débit de colonne de 3 mL.min^{-1} donne les meilleurs résultats et a donc été retenu :

Les temps de rétention de chaque composé obtenus par ce gradient sont regroupés dans le Tableau 14.

Après optimisation de la séparation, il a été observé qu'avec un échantillon issu d'air humide, certains pics chromatographiques disparaissaient ou étaient nettement moins bien résolus. Afin de diminuer la quantité d'eau injectée dans la colonne et éviter ces perturbations chromatographiques liées à l'eau, le mode splitless de l'injection a été remplacé par le mode split avec un rapport de split de 3.

II.C.3.e Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS associé au réacteur dynamique

L'ensemble des paramètres de la méthode d'analyse sont regroupés dans le Tableau 13 :

Prélèvement	
Température (°C)	10
Volume (L)	1
Débit (mL/min)	100
Cartouche d'adsorbant et piège	
1° adsorbant	Carbopack C
2° adsorbant	Carbopack B
3° adsorbant	Carbopack X
Transfert sur le 2° piège	
Durée de la purge de la cartouche (min)	1
Débit (mL/min)	40
Température de fin (°C)	250
Température du 2° piège (°C)	-30
Durée de maintien de la température (min)	10
Injection	
Mode	Split
Vitesse de montée en température (°C/s)	40
Température de fin (°C)	250
GC	
Mode	Pression constante
Pression (bar)	20
Débit colonne à T ambiante (mL/min)	3
Débit split (mL/min)	6
Rapport de split	3
Logiciels	Turbomass (GC/MS/FID) et Turbomatrix (TD)
Détecteurs	FID/MS
Colonne	
Nom	Rxi-624Sil MS
Nature	film de 6 % cyanopropylephényle / 94 % diméthyle polysiloxane
Longueur (m)	60
Diamètre (µm)	350
Epaisseur de film (µm)	1,8
Détecteur FID	
Température (°C)	250
Carburant	H ₂
Débit (mL/min)	45
Comburent	Air
Débit (mL/min)	450
Durée de cycle	
Refroidissement (min)	10
Transfert (min)	10
Analyse (min)	30

Tableau 13 – Liste récapitulative des paramètres de la méthode d'analyse GC pour l'analyse de l'air dans le réacteur dynamique

II.C.3.f Etalonnage des intermédiaires réactionnels par TD/GC/FIS/MS

Cette méthode d'analyse a été utilisée comme méthode dite de "screening" pour identifier les espèces formées au cours des dégradations photocatalytiques. Cette méthode a également été utilisée pour l'étalonnage de 29 COV déjà identifiés lors des dégradations photocatalytiques réalisées à Douai ou susceptibles de se former d'après l'étude bibliographique présentée dans la chapitre I. L'étalonnage a été réalisé avec de l'air humide, étant donné que les expériences de dégradation photocatalytique ont été effectuées sous air humide. Afin de faire varier les concentrations des composés, l'air issu de la bouteille étalon est mélangé avec de l'air zéro humide par le biais d'un banc de dilution, représenté sur la Figure 26. L'air zéro est humidifié par le passage dans un bulleur rempli d'eau. L'humidité relative est contrôlée en mélangeant de l'air zéro sec et de l'air zéro humide. Les débits de chaque voie peuvent être fixés par des régulateurs de débit massique (RDM). Ceci permet de modifier la concentration en COV dans l'air généré. La voie du mélange étalon est munie de deux RDM de débits maximums respectifs de 5 et 400 NmL.min⁻¹ tandis que les RDM des voies de l'air sec et de l'air humide ont des débits maximums de 500 NmL.min⁻¹.

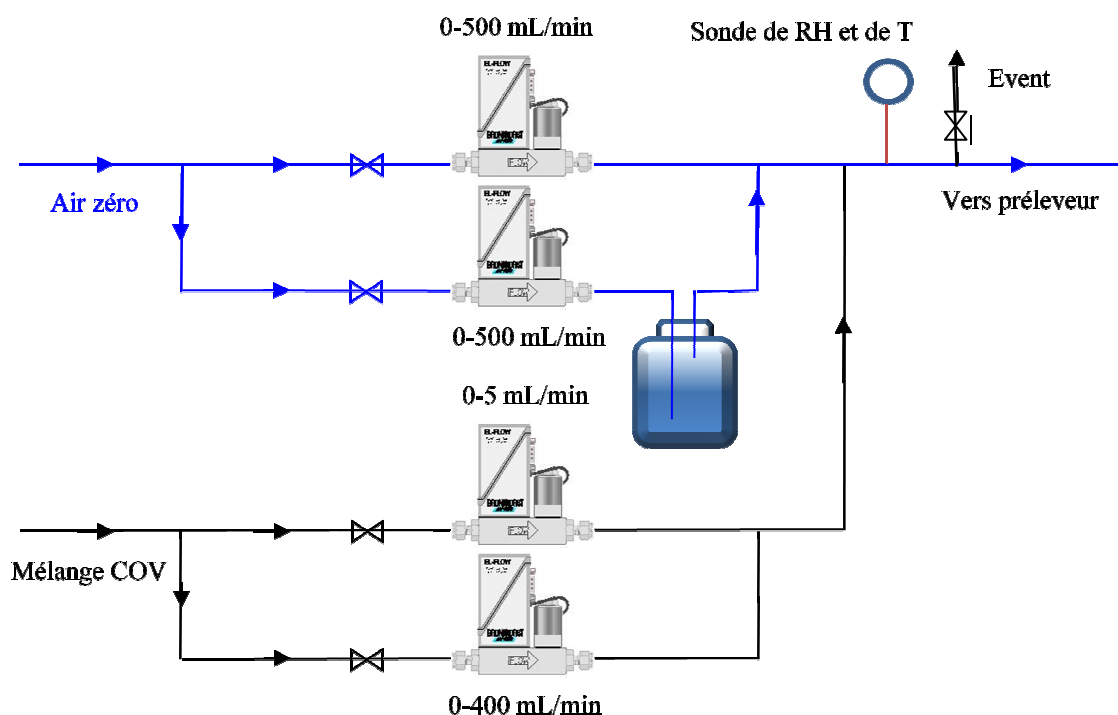


Figure 26 - Schéma du banc de dilution utilisé pour la dilution du mélange étalon gazeux Praxair

L'étalonnage du GC a été réalisé avec des concentrations en COV comprises entre 1 ppb et 1 ppm. Les résultats de cet étalonnage sont rassemblés dans le Tableau 14. Dans ce tableau, figurent le coefficient de réponse k de chaque composé, le coefficient de corrélation R^2 correspondant à ce coefficient de réponse ainsi que la limite de détection LD. Les coefficients de réponse des composés modèles sont calculés sur la gamme de concentration 1 ppb-1 ppm tandis que ceux des autres composés (toluène, décane, trichloréthylène) ont été

calculés sur la gamme 1-100 ppb, afin de tenir compte des concentrations attendues dans le pilote. La limite de détection a été calculée en multipliant le bruit de fond par 3.

Composé	C _{bouteille} (ppb)	t _R (min)	k (u.a.ppb ⁻¹)	R ²	LD (ppt)
Chlorométhane	1 030	5,981	11	0,981	8881
Acétaldéhyde	1 020	7,483	213	0,934	470
Méthanol	1 200	8,52	165	0,879	604
Formiate de méthyle	1 060	9,003	415	0,966	241
Chloroéthane	1 040	9,291	678	0,932	148
Ethanol	1 150	11,749	689	0,973	145
Ether	1 070	11,883	2778	0,982	36
Propanal	1 080	12,469	1109	0,994	90
Acétone	1 060	12,725	1450	0,984	69
Formiate d'éthyle	920	13,171	1303	0,973	77
Isopropanol	1 060	13,352	994	0,969	101
Acétate de méthyle	1 110	13,621	1424	0,964	70
Dichlorométhane	1 060	13,896	636	0,954	157
Méthyl vinyl cétone	1 080	16,131	1653	0,989	60
Butanal	1 050	16,131	2275	0,985	44
2-butanone	1 040	16,413	2078	0,991	48
Acétate d'éthyle	1 050	16,48	699	0,972	143
Trichlorométhane	1 070	16,968	731	0,983	137
Tétrachlorométhane	1 080	17,443	4352	0,973	23
Benzène	1 090	17,741	1486	0,981	67
Trichloréthylène	1 040	18,672	1503	0,992	67
Pentanal	1 030	19,051	4741	0,965	21
Toluène	1 050	20,517	2278	0,965	44
Hexanal	1 010	21,424	3695	0,969	27
Chlorobenzène	1 050	22,443	1655	0,964	60
Heptanal	740	23,416	1998	0,907	50
Décane	1 100	24,36	1326	0,893	75
Benzaldéhyde	1 070	25,077	801	0,920	125
Octanal	1 010	25,168			

Abréviations : C_{bouteille} : concentration dans la bouteille Praxair ; t_R : temps de rétention sur le chromatogramme GC ; k : coefficient de réponse GC ; R² : coefficient de corrélation des points de la courbe d'étalonnage ; LD : limite de détection

Tableau 14 – Liste des composés présents dans le mélange étalon fourni par Praxair et les données de leur étalonnage en GC

II.C.3.g Analyse du formaldéhyde par la méthode HPLC/DNPH

II.C.3.g.1 Introduction à la méthode DNPH/HPLC développée et description du système HPLC/UV associé

Afin d'analyser le formaldéhyde, la même méthode d'analyse que pour le réacteur statique a été développée. Cette méthode a également été utilisée pour analyser l'acétaldéhyde. Elle consiste tout d'abord à prélever l'air sur des cartouches Waters de gel de silice imprégnées de DNPH. Les composés carbonylés, c'est à dire les aldéhydes et les cétones, sont piégés par réaction avec la DNPH. Les cartouches d'adsorbant sont ensuite éluées avec

environ 3 mL d'acétonitrile puis l'éluat est filtré et injecté par seringue dans un HPLC Waters 600.

L'HPLC utilisé est muni d'une boucle d'injection de 20 μL . Après injection, l'échantillon est entraîné par une phase mobile constituée d'un mélange d'acétonitrile, d'eau ultra pure et d'acide formique dans une colonne Waters XBridgePhényle de 4,6 mm de diamètre et de 100 mm de longueur. Cette colonne est constituée de billes de silice de 3,5 μm de diamètre et greffées de groupements phényle. Le détecteur UV est un détecteur Waters 486 Tunable Absorbance Detector. Il est utilisé avec une longueur d'onde de 254 nm. Afin de séparer chromatographiquement les différents composés dérivés, un gradient développé par le constructeur de la colonne chromatographique pour l'analyse des composés carbonyles dérivés par la DNPH a été adopté. Il est noté dans le Tableau 15. Le débit de la phase mobile a été fixé à 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temps d'analyse (s)	Eau (%)	Acétonitrile (%)	0,2 % acide formique dans l'eau (%)
0	40	50	10
160	40	50	10
400	0	90	10
440	40	50	10
660	40	50	10

Tableau 15 – Pourcentages de chaque voie formant la phase mobile durant le gradient de l'analyse HPLC des composés carbonyles

II.C.3.g.2 Etalonnage d'aldéhydes par la méthode d'analyse DNPH/HPLC

Le développement de la méthode d'analyse a tout d'abord consisté à identifier les composés. Pour cela, chaque composé dérivé (étalons à 100 ou 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'acétonitrile, Sigma-Aldrich) a été injecté séparément. Les temps de rétention du formaldéhyde-DNPH et de l'acétaldéhyde-DNPH sont regroupés dans le Tableau 16. Après l'identification des composés, l'étalonnage a été réalisé. Pour cela, un mélange de 14 composés à des concentrations de 2 ou de 4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'acétonitrile et fourni par Sigma-Aldrich a été utilisé. Il a été dilué dans l'acétonitrile pour obtenir plusieurs concentrations de 0,01 à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ces concentrations sont équivalentes à des concentrations dans l'air comprises entre 2 et 275 ppb pour un volume de prélèvement de 5 L. Le Tableau 16 regroupe les coefficients de réponse k et les coefficients de corrélation R^2 du formaldéhyde-DNPH et de l'acétaldéhyde-DNPH obtenus pour les droites d'étalonnage obtenues par ces étalons liquides sur cette gamme de concentrations. Les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage sont supérieurs à 0,998. Ceci montre que les points d'étalonnage sont bien alignés sur la droite ; l'étalonnage est donc acceptable. Cependant, alors que l'étalonnage est réalisé grâce à des étalons sous forme liquide, les analyses se font sur des composés présents dans l'air et piégés par dérivation sur des cartouches. Afin de valider l'étalonnage, des points supplémentaires ont été réalisés à l'aide du mélange gazeux utilisé pour l'étalonnage du GC (partie II.C.3.c, p.98). Les données pour la droite ainsi obtenue pour l'acétaldéhyde sont

reportées dans le Tableau 16. L'écart de réponse entre les deux séries d'étalons est seulement de 6 %. Ce faible écart montre que les deux étalonnages sont en accord. Il est donc probable que la mesure de la concentration des aldéhydes par cette méthode d'analyse est exacte. L'étalonnage liquide a été adopté, étant donné que le formaldéhyde n'a pu être étalonné qu'avec des étalons liquides.

Les limites de détection des deux aldéhydes dérivés ont été estimées à 1 ppb en calculant la concentration correspondant à trois fois le bruit de fond. Elles sont suffisamment faibles pour permettre la quantification du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à des concentrations faibles.

		t_R (min)	k (u.a.ppb ⁻¹)	R^2	LD (ppb)
Formaldéhyde	Etalons liquides	3,1	1530	0,9981	1
	Etalons gazeux	3,9	1486	0,9990	1
Acétaldéhyde	Etalons liquides	3,9	1395	0,9957	1
	Etalons gazeux				

Abréviations : t_R : temps de rétention sur le chromatogramme HPLC ; k : coefficient de réponse HPLC ; R^2 : coefficient de corrélation des points de la courbe d'étalonnage ; LD : limite de détection

Tableau 16 – Données de l'étalonnage du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par la méthode DNPH/HPLC

II.C.4 Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique

Le protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique est représenté sous forme d'organigramme sur la Figure 27.

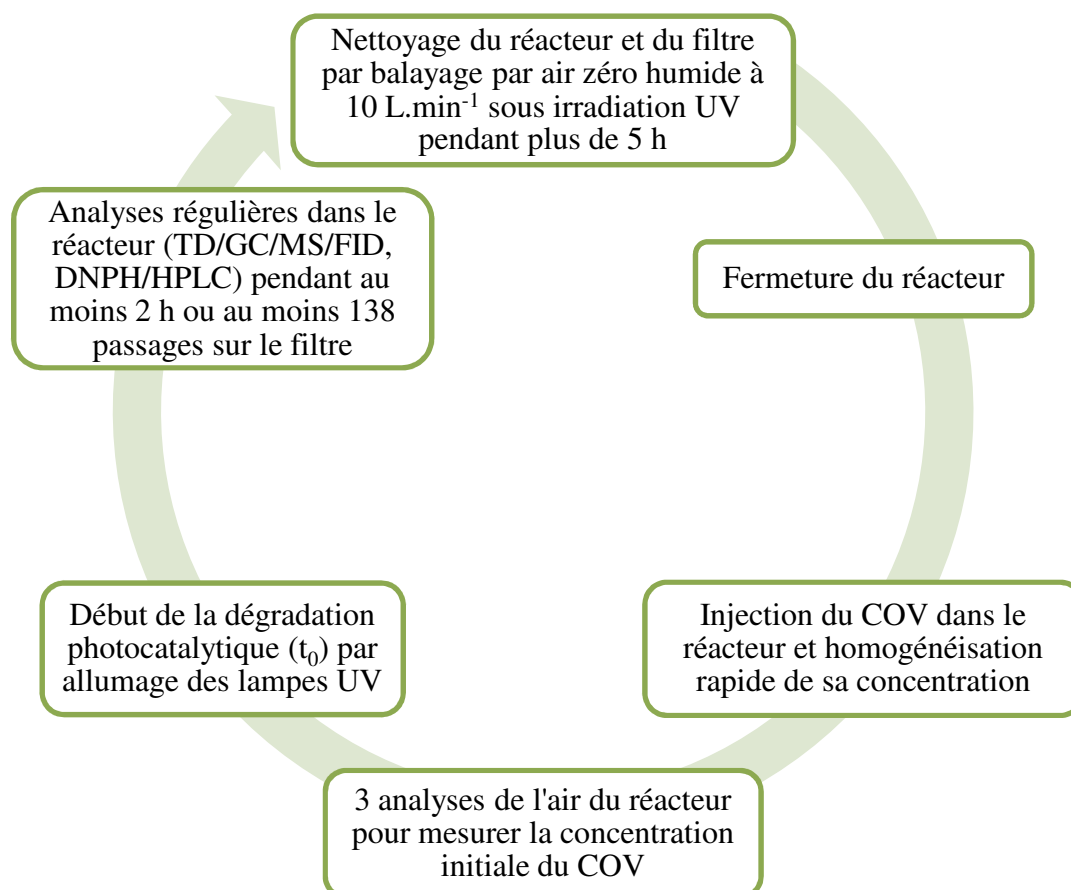


Figure 27 - Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique

II.D Conclusion

Pour ce travail de thèse, deux dispositifs expérimentaux complémentaires ont été mis en place et instrumentés dans l'optique d'étudier l'oxydation photocatalytique des COV modèles à des concentrations très faibles, de l'ordre de la ppb.

Le premier dispositif, à l'Ecole des Mines de Douai, est orienté vers l'étude cinétique des réactions. Il a été pourvu, pour cela, d'un réacteur statique et de moyens analytiques conséquents pour détecter le plus grand nombre d'intermédiaires réactionnels possible en phase gazeuse. Plusieurs méthodes d'analyse ont ainsi été développées afin d'identifier et quantifier les COV en général, et plus particulièrement le formaldéhyde, le phosgène, CO et CO₂.

Le second dispositif, à l'Ecole des Mines de Nantes, complète ce premier dispositif par l'utilisation d'un réacteur dynamique multi-pass plus représentatif des conditions réelles et permettant l'étude de l'influence du transfert de matière entre le photocatalyseur et l'air traité. Les principaux moyens analytiques du premier dispositif expérimental ont été réintégrés dans ce second dispositif. Des méthodes d'analyse ont ainsi été développées pour l'identification et la quantification des principaux intermédiaires en phase gazeuse, et en particulier du formaldéhyde. Des efforts ont également été déployés pour pouvoir quantifier le CO₂. Un μ -

GC couplé à un Détecteur à Conductivité Thermique (TCD) et un analyseur photoacoustique ont ainsi été testés. Cependant, les quantités formées durant les expériences d'oxydations photocatalytiques étant trop faibles par rapport aux concentrations présentes naturellement dans le réacteur, il s'est avéré impossible de quantifier le CO_2 issue de la minéralisation des COV avec ces appareils.

Les deux réacteurs sont complémentaires. Leurs grandeurs caractéristiques ainsi que la masse de TiO_2 par volume de réacteur sont regroupés dans le Tableau 17. Ce tableau montre que le réacteur dynamique contient presque 7 fois plus de TiO_2 que le réacteur statique ; le rapport entre les quantités de TiO_2 rapportées aux volumes des réacteurs est néanmoins seulement de 2. L'autre différence notable entre les deux réacteurs est la puissance UV reçue par le photocatalyseur, qui est 10 fois supérieure dans le réacteur statique que dans le réacteur dynamique. Plusieurs paramètres pourront donc influencer les performances des deux réacteurs. L'utilisation séquentielle de ces deux réacteurs permet cependant de répondre aux objectifs posés en début de projet, à savoir :

- Développer des méthodes d'analyse de COV pour des concentrations de l'ordre de la ppb, pour le dispositif associé au réacteur statique.
- Etudier les cinétiques de dégradation de COV modèles seuls et en mélange, dans le réacteur statique.
- Déterminer les mécanismes réactionnels de dégradation des COV, grâce au réacteur statique.
- Etudier l'influence du débit d'air, par le biais du réacteur dynamique.

L'utilisation de ces deux réacteurs rendra également possible la détermination de l'influence de la nature du réacteur sur la dégradation photocatalytique des COV, notamment sur les intermédiaires réactionnels formés.

	Réacteur statique	Réacteur dynamique multi-pass
Volume (L)	120	420
Débit ($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0	28,8-144
Puissance UV (355-375 nm) ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	5-10	0,5-0,7
Masse de TiO_2 (mg)	100	680
Autres matériaux	-	SiO_2 , cellulose, polyester et polyamide
Masse de TiO_2 /volume ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,83	1,51

Tableau 17 – Liste des grandeurs caractéristiques du réacteur statique et du réacteur dynamique

Figures du chapitre II

Figure 1 - Schéma du banc de génération de COV (1-1000 ppb)	61
Figure 2 - Evolution de l'aire du pic FID de toluène issu de l'air généré par le banc, chargé théoriquement de 100 ppb de toluène, en fonction du temps après la mise en route du banc .	62
Figure 3 - Comparaison des aires de pic FID du toluène obtenues par génération du banc et par bouteille étalon de BTEX.....	63
Figure 4 - Schéma du réacteur photocatalytique statique de 120 L et du dispositif expérimental associé	64
Figure 5 – Spectre lumineux typique de l'irradiation reçue par le réacteur	65
Figure 6 - Puissances UV totales (300-400 nm) reçues au centre du réacteur pour différentes côtes et différentes orientations.....	66
Figure 7 - Puissances UV totales (300-400 nm) reçues près des parois du réacteur pour différentes côtes et différentes orientations.....	67
Figure 8 – Photographie des grains de TiO ₂ P25 Degussa obtenue par Microscopie Electronique à Balayage.....	68
Figure 9 - Evolution de la concentration en toluène dans le réacteur après fermeture, pendant sept jours	69
Figure 10 - Schéma du thermodésorbeur TSD-G de Gerstel dans sa configuration de prélèvement	71
Figure 11 - Schéma du thermodésorbeur TDS-G de Gerstel dans sa configuration de transfert	71
Figure 12 - Influence du débit de transfert entre le TDS et le CIS sur l'aire de pic FID des BTEX en mode online.....	77
Figure 13 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la DNPH imprégnée sur cartouche de prélèvement.....	82
Figure 14 – Réaction de dérivation des composés carbonylés par la PFPH imprégnée sur cartouche de prélèvement.....	83
Figure 15 – Droite d'étalonnage du formaldéhyde dérivé par la PFPH.....	85
Figure 16 –Suivi de la concentration en formaldéhyde pendant la dégradation photocatalytique du décane grâce à deux méthodes d'analyse différentes : (i) dérivation par la PFPH, thermodésorption et analyse par GC/FID/MS (ii) dérivation par le DNPH, désorption chimique et analyse par HPLC/UV	86
Figure 17 – Droite d'étalonnage du phosgène ; dérivation au 2-aminothiophénol et analyse TD/GC/FID/MS	89
Figure 18 - Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur statique.....	90
Figure 19 – Schéma du pilote photocatalytique à régime dynamique	93
Figure 20 – Photographie du pilote photocatalytique à régime dynamique.....	93
Figure 21 – Photographies microscopiques du média photocatalytique réalisées par Microscope Electronique à Balayage.....	94
Figure 22 – Evolution temporelle de la concentration en toluène lors des essais d'étanchéité du pilote.....	95
Figure 23 – Schéma de fonctionnement du pilote pour des essais d'adsorption sur filtre.....	95
Figure 24- Photographie du préleveur ACROSS	98
Figure 25 – Schéma du système TD/GC/MS/FID associé au réacteur dynamique	99

Figure 26 - Schéma du banc de dilution utilisé pour la dilution du mélange étalon gazeux Praxair	101
Figure 27 - Protocole-type d'une expérience de dégradation photocatalytique d'un COV dans le réacteur dynamique	105

Tableaux du chapitre II

Tableau 1 - Hauteurs de mesure du flux photonique correspondantes aux côtes.....	65
Tableau 2 - Caractéristiques des principaux adsorbants dédiés à la préconcentration des COV présents dans l'air	75
Tableau 3 - Nature et masse des adsorbants composant les lits des cartouches de prélèvement testées pour l'optimisation de l'analyse par TD/GC/MS/FID	76
Tableau 4 – Récapitulatif des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS associé au réacteur statique.....	78
Tableau 5 – Résultats de l'étalonnage par le biais du mélange étalon gazeux.....	80
Tableau 6 – Résultats de l'étalonnage par le biais du banc de génération	80
Tableau 7 – Résultats de l'étalonnage par le biais du mélange liquide.....	81
Tableau 8 – Evolution temporelle des parts de chaque solvant dans la phase mobile dans la méthode analytique DNPH/HPLC	83
Tableau 9 - Paramètres GC/MS/FID pour l'analyse du formaldéhyde après dérivation sur cartouche Tenax imprégné de PFPH.....	84
Tableau 10 – Paramètres GC/MS/FID pour l'analyse du phosgène après dérivation sur cartouche Tenax imprégné de 2-aminothiophénol	88
Tableau 11 – Vitesse de diminution de la concentration en toluène dans le pilote lors de plusieurs essais d'étanchéité.....	95
Tableau 12 – Pourcentages de perte en concentration en COV dans le pilote lors des expériences de dilution et d'adsorption sur filtre	96
Tableau 13 – Liste récapitulative des paramètres de la méthode d'analyse GC pour l'analyse de l'air dans le réacteur dynamique.....	100
Tableau 14 – Liste des composés présents dans le mélange étalon fourni par Praxair et les données de leur étalonnage en GC	102
Tableau 15 – Pourcentages de chaque voie formant la phase mobile durant le gradient de l'analyse HPLC des composés carbonylés.....	103
Tableau 16 – Données de l'étalonnage du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par la méthode DNPH/HPLC.....	104
Tableau 17 – Liste des grandeurs caractéristiques du réacteur statique et du réacteur dynamique	106

Références du chapitre II

1. Herrmann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, 1995. 24(1-2): p. 157-164.
2. A. T. Hodgson, H.D., D. P. Sullivan, W. J. Fisk, Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air*, 2007. 17(4): p. 305-316.
3. Ras, M.R., Borrell, F., and Marcé, R.M., Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009. 28(3): p. 347.
4. Dettmer, K. and Engewald, W., Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002. 373(6): p. 490.
5. Wang, D. and Austin, C., Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: canister methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006. 386(4): p. 1099-1120.
6. Lhuillier, F., Moulu, O., and Protois, J.C., Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques-Etude comparative. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail*, 2000. 179.
7. Fastyn, P., Kornacki, W., Gierczak, T., Gawłowski, J., and Niedzielski, J., Adsorption of water vapour from humid air by selected carbon adsorbents. *Journal of Chromatography A*, 2005. 1078(1-2): p. 7-12.
8. Kornacki, W., Fastyn, P., Gawłowski, J., Gierczak, T., and Niedzielski, J., Chemical transformations of alcohols sampled with the use of adsorptive enrichment on the carbon adsorbent traps followed by thermal desorption. *The Analyst*, 2005. 130: p. 632-636.
9. INRS, Fiche Metropol 001 - Aldéhydes [En ligne]. *Disponible sur [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/.\\$File/001.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/.$File/001.pdf) (consulté le 01/11/2010)*, 2007.
10. Borbon, A., Coddeville, P., Locoge, N., and Galloo, J.-C., Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere*, 2004. 57(8): p. 931.
11. Blondel, A. and Plaisance, H., Validation of a passive flux sampler for on-site measurement of formaldehyde emission rates from building and furnishing materials. *Analytical Methods*, 2010. 2(12): p. 2032.
12. Coddeville, P., Locoge, N., and Galloo, J.C., Determination of organic compound levels at Donon station. *MERA report*, 1998.
13. Li, J., Feng, Y.L., Xie, C.J., Huang, J., Yu, J.Z., Feng, J.L., Sheng, G.Y., Fu, J.M., and Wu, M.H., Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2009. 635(1): p. 84.
14. Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., and Chovelon, J.-M., Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 86(3-4): p. 159.
15. Ho, S.S.H. and Yu, J.Z., Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method. *Environmental Science & Technology*, 2003. 38(3): p. 862.
16. Cecinato, A., Yassaa, N., Di Palo, V., and Possanzini, M., Observation of volatile and semi-volatile carbonyls in an Algerian urban environment using

- dinitrophenylhydrazine/silica-HPLC and pentafluorophenylhydrazine/silica-GC-MS. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002. 4(2): p. 223.
17. Sleiman, M., Contribution au développement de méthodologies analytiques pour l'étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques: application au traitement de l'eau et de l'air intérieur. *Thèse de doctorat, Université de Lyon-1*, 2008.
 18. Muir, B., Cooper, D.B., Carrick, W.A., Timperley, C.M., Slater, B.J., and Quick, S., Analysis of chemical warfare agents: III. Use of bis-nucleophiles in the trace level determination of phosgene and perfluoroisobutylene. *Journal of Chromatography A*, 2005. 1098(1-2): p. 156-165.
 19. Maudhuit, A., Purification de l'air intérieur – Elimination des micro-polluants par procédé photocatalytique. *Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes*, 2010.
 20. Demeestere, K., Dewulf, J., Van Langenhove, H., and Sercu, B., Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25. *Chemical Engineering Science*, 2003. 58(11): p. 2255.



Chapitre III

Dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb

Table des matières

III.A	Introduction.....	113
III.B	Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique	114
III.B.1	Etude de l'élimination du toluène en réacteur statique.....	114
III.B.1.a	Considérations préliminaires sur l'effet du toluène adsorbé sur TiO ₂	114
III.B.1.b	Etude des profils de disparition du toluène en réacteur statique	115
III.B.1.c	Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur statique.....	116
III.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du toluène sous air humide et en réacteur statique.....	120
III.B.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en air humide et en réacteur statique	120
III.B.2.b	Discussion sur le mécanisme réactionnel de dégradation du toluène à l'échelle de la ppb	122
III.B.3	Influence de la concentration initiale en toluène sur les intermédiaires réactionnels sous air humide en réacteur statique	125
III.B.4	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur statique....	127
III.B.5	Etude de la minéralisation de 800 ppb de toluène en réacteur statique.....	129
III.B.5.a	Etude des profils de formation de CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique	129
III.B.5.b	Vitesse de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique.....	131
III.B.5.c	Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique.....	132
III.B.6	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en air humide et en réacteur statique	133
III.B.7	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique	136
III.C	Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique	138
III.C.1	Etude de l'élimination du toluène en réacteur dynamique.....	138
III.C.1.a	Etude des profils de disparition du toluène en réacteur dynamique	138
III.C.1.b	Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur dynamique	139
III.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique	141
III.C.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique .	141
III.C.2.b	Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique et en réacteur statique.....	142
III.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique	144
III.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb	145

III.A Introduction

Le premier composé étudié est le toluène, un composé de référence pour les tests de photocatalyse. Le mécanisme de sa dégradation a souvent été étudié par le passé mais dans la majorité des études à des concentrations élevées, supérieures à la ppm. L'objectif pour ce premier composé est d'étudier sa dégradation photocatalytique à l'échelle de la ppb. Cela inclut le suivi de la concentration du toluène, de celles des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse et de celles de CO et de CO₂. En réacteur statique, l'influence de la concentration initiale et de l'humidité relative sera étudiée. En réalisant des expériences similaires en réacteur dynamique, nous obtiendrons des résultats complémentaires qui seront utilisés pour comparer la dégradation photocatalytique du toluène dans deux réacteurs différents. Le réacteur dynamique permettra également d'étudier l'influence du débit d'air sur la dégradation du toluène à l'échelle de la ppb.

Ce chapitre se divise en une première partie consacrée à l'étude en réacteur statique et une seconde partie à l'étude en réacteur dynamique. Dans la première partie du chapitre, dans un premier temps, la disparition du toluène en réacteur statique et l'influence de l'humidité relative et de la concentration initiale du toluène sur cette disparition seront abordées. Pour cette première partie sur l'étude en réacteur statique, les concentrations en toluène ont été variées de 50 à 800 ppb et l'humidité relative a été fixée à 0 % ([H₂O] = 10 ppm) et 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm). Puis, nous présenterons les profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse, sous air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) car c'est le cas qui se rapproche le plus de la réalité. Le mécanisme réactionnel proposé durant les précédentes études sur l'oxydation photocatalytique du toluène sera discuté au regard de nos résultats. Les effets de l'humidité relative et de la concentration initiale en toluène sur la formation des intermédiaires réactionnels seront ensuite présentés et discutés. Enfin, les mesures de CO et CO₂ produits par la réaction seront présentées puis utilisées afin d'établir un bilan carbone de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique à l'échelle de la ppb. Ce point clôturera la première partie du chapitre.

La seconde partie de ce chapitre, consacrée à l'étude en réacteur dynamique, présentera également le profil de disparition du toluène et les profils de formation des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse, mais, contrairement à l'étude en réacteur statique, avec (i) une seule concentration initiale en toluène d'environ 800 ppb, une concentration relativement élevée choisie afin d'augmenter les quantités d'intermédiaires réactionnels formées, et (ii) une seule humidité relative de 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm), afin de se placer dans des conditions les plus proches de la réalité. Dans cette partie, les résultats en réacteur dynamique seront comparés à ceux obtenus en réacteur statique afin de conclure sur l'influence de la configuration du réacteur sur la dégradation du toluène et sur la formation des intermédiaires réactionnels.

III.B Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique

III.B.1 Etude de l'élimination du toluène en réacteur statique

III.B.1.a Considérations préliminaires sur l'effet du toluène adsorbé sur TiO₂

Avant la fermeture du réacteur et le début de l'expérience de photocatalyse, le réacteur est balayé en continu par l'air chargé en toluène. Il n'est fermé que lorsque la concentration en toluène est stable dans la phase gazeuse du réacteur, ce qui nécessite plusieurs heures. Un état d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée est alors atteint dans ces conditions pour le toluène. Il est donc non seulement présent dans la phase gazeuse mais également en phase adsorbée, suivant une partition déterminée par la concentration en toluène dans la phase gazeuse, par la température et l'humidité relative. Au cours des expériences, les analyses de toluène sont réalisées uniquement dans la phase gazeuse, alors que les molécules de toluène sont aussi présentes sur la surface du photocatalyseur, surtout au début de la réaction. Ces molécules adsorbées ne sont à priori pas prises en compte dans le bilan carbone de la réaction photocatalytique établi à partir de l'analyse de la phase gazeuse, alors qu'elles se dégradent et participent à la formation d'intermédiaires réactionnels et de CO₂. Afin d'évaluer leur contribution potentielle dans le bilan carbone, la quantité de toluène initialement adsorbée sur le photocatalyseur peut être évaluée. Demeestere et al. [1] ont précisément étudié l'équilibre d'adsorption de différents COV entre la surface du TiO₂ Degussa P25 et la phase gazeuse. Ils ont ainsi déterminé, entre autres, les constantes d'adsorption du toluène en fonction de la température, de la concentration du COV et de l'humidité relative.

D'après l'étude de Demeestere et al. [1], à 298 K, en présence de 400 ppb de toluène dans un réacteur de 120 L, correspondant à $1,8 \times 10^{18}$ molécules en phase gazeuse, $3,2 \times 10^{14}$ et $1,15 \times 10^{14}$ molécules de toluène sont adsorbées à l'équilibre sur le photocatalyseur respectivement dans des conditions sèches ([H₂O]=10 ppm) et humides ([H₂O]=13 000 ppm). Ainsi, les rapports entre les quantités de toluène en phase gazeuse et en phase adsorbée sont égaux à environ 5 600 et 10 000 respectivement dans des conditions sèches et humides. La fraction de toluène adsorbé est donc négligeable par rapport à celle de toluène en phase gazeuse. De plus, Obee et Brown [2] suggèrent que le toluène s'adsorbe principalement sur les groupements hydroxyles de surface du TiO₂. Par ailleurs, d'après Mills et Le Hunte [3], le nombre de sites actifs sur le photocatalyseur peut être déduit à partir de la densité de surface des groupements OH, de la surface spécifique Brunauer-Emmet-Teller (BET) et de la masse du photocatalyseur. D'après ces considérations, en présence de 100 mg de TiO₂ Degussa P25, le nombre de sites actifs/d'adsorption serait supérieur à 5×10^{16} . Cela implique qu'à l'instant $t = 0$, moins de 0,64% et 0,23% des sites du photocatalyseur sont occupés par le toluène à une concentration de 400 ppb, respectivement, dans des conditions sèches et humides dans nos conditions. Les rapports des quantités de toluène entre les phases gazeuse et adsorbée et le taux de recouvrement de la surface de TiO₂ par les molécules de toluène suggèrent que (i) les molécules de toluène initialement adsorbées n'ont pas un effet significatif sur le bilan carbone

de la réaction photocatalytique ; (ii) la dégradation du toluène adsorbé en début d'expérience ne provoque pas de phase initiale d'induction, liée à l'oxydation des composés initialement adsorbés à $t = 0$.

III.B.1.b Etude des profils de disparition du toluène en réacteur statique

Afin d'étudier la cinétique de dégradation du toluène, plusieurs expériences de photocatalyse ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale du toluène dans le réacteur de 50 à 800 ppb : 7 expériences en air sec et 5 en air humide. Durant ces expériences, la concentration en toluène a été suivie pendant 5 à 12 h. Ce suivi est représenté sur la Figure 1 pour les dégradations réalisées en air sec (a) et en air humide (b). Quelle que soit la concentration initiale et l'humidité relative, le profil de disparition du toluène est toujours de type exponentiel décroissant. Les mêmes profils sont également observables avec des concentrations initiales en toluène de l'ordre de la ppm [4-6]. La concentration initiale en toluène n'a donc pas d'influence sur ce profil de dégradation exponentiel décroissant.

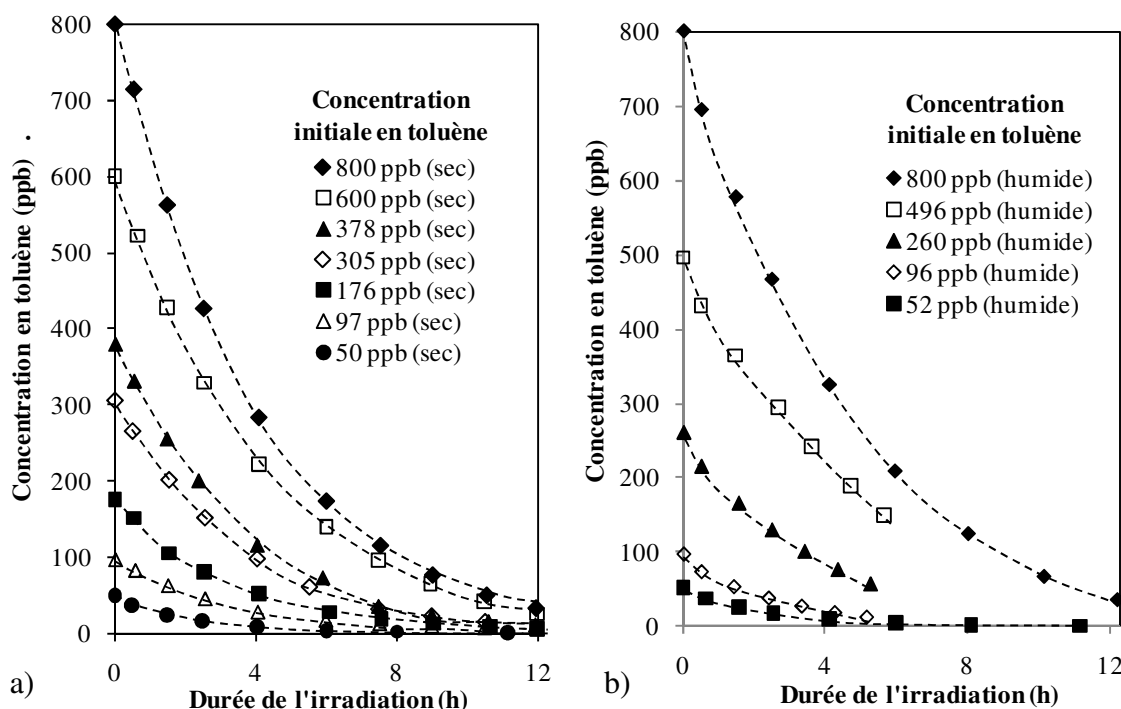


Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50\text{--}800$ ppb ; $I = 7\text{--}11$ mW.cm⁻²

La Figure 2, qui représente l'évolution temporelle du taux de conversion τ du toluène pour l'ensemble des expériences, calculé à l'aide de l'Équation 1, montre que le toluène est dégradé à plus de 95 % quelle que soit la concentration initiale (50-800 ppb). Néanmoins, le temps nécessaire pour atteindre 95 % de taux de conversion varie significativement selon la

concentration initiale, surtout en air humide. Ainsi, en présence d'une humidité relative de 50 %, avec 50 ppb de toluène, 6 à 8 h d'irradiation suffisent tandis que, pour 800 ppb, 10 à 12 h sont nécessaires. Le traitement photocatalytique est donc efficace pour le toluène à l'échelle de la ppb mais la quantité éliminée dépend naturellement à la fois de la concentration initiale et de la durée de traitement, comme observé à l'échelle de la ppm par Xie et al. [4].

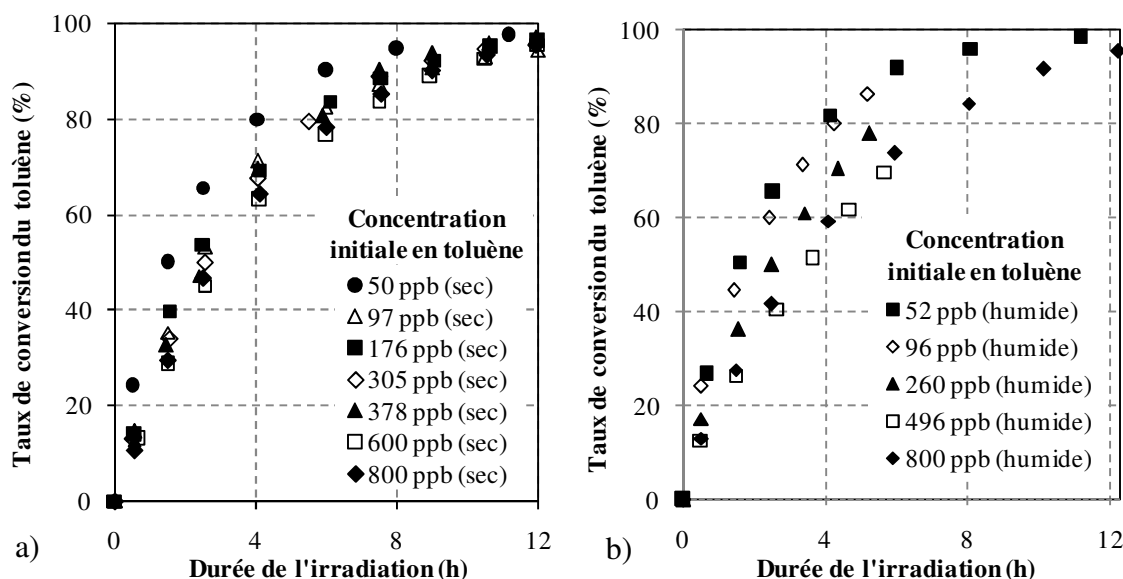


Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{tol} = 50\text{-}800$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

$$\tau = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

Équation 1 – Formule du taux de conversion τ ; C_i : concentration initiale ; C_t : concentration à l'instant t

III.B.1.c Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur statique

Afin de décrire l'évolution de la vitesse de dégradation du toluène en fonction de la concentration initiale et de l'humidité relative, plusieurs modèles peuvent être utilisés [7]. Pour cette étude, le modèle reposant sur l'expression générale de la vitesse instantanée de disparition d'un composé chimique a été choisi. Dans ce modèle, la vitesse de disparition du composé v est exprimée en fonction des concentrations C_1 et C_2 des réactifs suivant l'Equation 2, avec k la constante de vitesse de la réaction et n_1 et n_2 les ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs.

$$v = k.C_1^{n_1}.C_2^{n_2} \quad \text{Equation 2}$$

Lors de sa dégradation, le toluène réagit soit avec les radicaux HO^\bullet soit avec des trous photogénérés [8]. Les radicaux HO^\bullet et les trous photogénérés étant photostationnaires, leurs concentrations varient peu au cours de la réaction et peuvent donc être intégrées à la constante de vitesse k , qui est alors nommée constante de réaction apparente k_{app} . L'Equation 2 est ainsi

simplifiée et s'écrit sous la forme de l'Equation 3 ; n représentant le pseudo-ordre de la réaction et t la durée de l'irradiation.

$$v = -\frac{d[Tol]}{dt} = k_{app} \cdot [Tol]^n \quad \text{Equation 3}$$

Afin de déterminer les coefficients k_{app} et n à partir de nos données expérimentales, l'Equation 3 est modifiée pour obtenir l'Equation 4 :

$$\ln\left(\frac{d[Tol]}{dt}\right) = n \cdot \ln([Tol]) + \ln(k_{app}) \quad \text{Equation 4}$$

L'Equation 4 montre qu'il existe théoriquement une relation linéaire entre $\ln([Tol])$ et $\ln(d[Tol]/dt)$. D'autre part, n et $\ln(k_{app})$ sont respectivement le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite représentant cette relation. Afin de calculer n et k_{app} , la vitesse de disparition du toluène $d[Tol]/dt$ pour chaque point expérimental a été calculée. Pour cela, les points de chaque courbe de disparition du toluène (Figure 1) ont été interpolés selon des polynômes de degrés 4 à 6. Ces polynômes ont ensuite été dérivés afin d'obtenir les expressions de la vitesse de disparition du toluène en fonction de la durée de l'irradiation pour chaque concentration initiale. Les vitesses de disparition du toluène $d[Tol]/dt$ pour chaque point expérimental ont été déterminées par résolution de ces équations. L'évolution de $\ln(d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln([Tol])$ a ensuite été tracée pour chaque expérience. La Figure 3 regroupe les points obtenus pour chaque expérience de dégradation sous air sec et sous air humide.

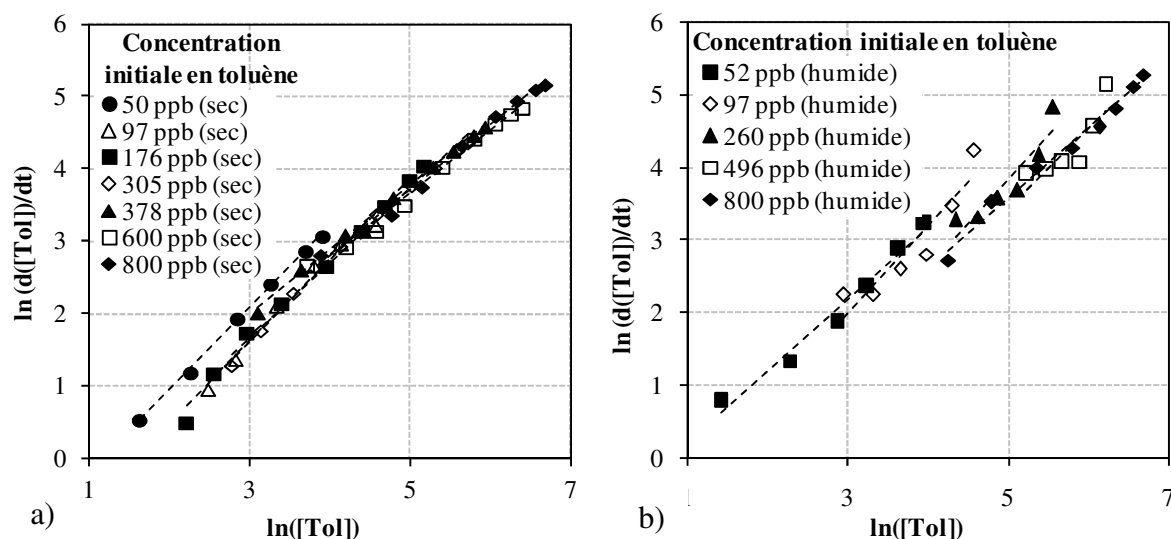


Figure 3 - Evolution de $\ln(d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln([Tol])$ au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

Par régressions linéaires, le pseudo-ordre n et la constante de réaction apparente k_{app} ont été calculés pour chaque concentration initiale en toluène et pour chaque humidité relative. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 1 et sont accompagnées de leurs erreurs-types, qui traduisent l'erreur entre la droite et les points expérimentaux.

Air sec			Air humide		
[Tol] ₀ (ppb)	<i>n</i>	<i>k_{app}</i> (ppb ^{1-<i>n</i>} .h ⁻¹)	[Tol] ₀ (ppb)	<i>n</i>	<i>k_{app}</i> (ppb ^{1-<i>n</i>} .h ⁻¹)
50	1,13 ± 0,02	0,27 ± 0,02	52	0,98 ± 0,07	0,47 ± 0,12
97	1,11 ± 0,06	0,18 ± 0,05	97	1,20 ± 0,23	0,20 ± 0,29
175	1,13 ± 0,04	0,17 ± 0,03	260	1,19 ± 0,25	0,12 ± 0,30
305	1,03 ± 0,03	0,24 ± 0,04	496	1,09 ± 0,34	0,13 ± 0,81
378	0,89 ± 0,01	0,51 ± 0,04	800	0,97 ± 0,05	0,28 ± 0,09
600	0,87 ± 0,03	0,49 ± 0,10	Moyenne des coefficients ± écart-type		
800	0,90 ± 0,03	0,46 ± 0,08	Coefficient de l'ensemble des points [50-800]		
Moyenne des coefficients ± écart-type			1,08 ± 0,11	0,24 ± 0,14	
Coefficient de l'ensemble des points [50-800]			0,82 ± 0,04	0,71 ± 0,14	
Moyenne des coefficients ± écart-type					
Coefficient de l'ensemble des points [50-800]					

Tableau 1 – Pseudo-ordres *n* et constantes de réaction apparentes *k_{app}* pour la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – C₀^{Tol} = 50-800 ppb ; HR = 0 ou 50 % ([H₂O] = 10 ou 13000 ppm) ; I = 7-10 mW.cm⁻²

En considérant que le pseudo-ordre de la réaction est indépendant de la concentration initiale, il est possible de déterminer celui-ci en se basant sur l'ensemble des expériences. La moyenne des coefficients obtenus pour chaque expérience et le coefficient moyen calculé par régression linéaire sur l'ensemble des points de toutes les expériences ont ainsi été calculés et sont notés dans le Tableau 1. La moyenne des coefficients est accompagnée de l'écart-type par rapport à la moyenne des coefficients et le coefficient moyen de l'erreur-type entre la droite et les points expérimentaux. Les pseudo-ordres de la réaction sont proches de un, en air sec comme en air humide. Il est donc supposable que la réaction est de pseudo-premier ordre quelle que soit l'humidité relative. Il est ainsi possible de considérer que la vitesse de dégradation du toluène est directement proportionnelle à la concentration du toluène dans l'air, comme l'ont également observé Strini et al. [9] et Sleiman et al. [10] en air humide pour les gammes de concentration 10-100 ppb et 50-400 ppb respectivement. Ceci montre qu'à des concentrations en toluène de l'ordre de la ppb, quelle que soit l'humidité de l'air, les sites actifs du photocatalyseur ne sont pas saturés et qu'aucune désactivation du photocatalyseur ne se produit. Au contraire, Kim et Hong [6] observent un comportement asymptotique de l'évolution de la vitesse avec la concentration initiale pour des concentrations comprises entre 50 et 200 ppm. Comme le montrent Jeong et al. [11], une saturation des sites actifs apparaîtrait mais à des concentrations supérieures à la ppm ne correspondant pas à la problématique de l'air intérieur.

Afin de pouvoir comparer les constantes de réaction apparentes en air sec et en air humide, le pseudo-ordre de la réaction est fixé à un. L'Equation 4 peut alors s'écrire sous la forme de l'Equation 5.

$$-\frac{d[Tol]}{[Tol]} = k_{app} \cdot dt \quad \text{Equation 5}$$

Les deux parties de l'Equation 5 sont ensuite intégrées de t_0 , l'instant correspondant au début de la dégradation photocatalytique, à t . En effectuant l'intégration, l'Equation 6 est obtenue.

$$\ln \frac{[Tol]_0}{[Tol]} = k_{app} \cdot t \quad \text{Equation 6}$$

D'après l'Equation 6, pour une réaction de pseudo-premier ordre, $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ est proportionnel à la durée de l'irradiation t à un facteur près. Ce facteur est la constante de réaction apparente k_{app} . Afin de calculer k_{app} , $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ a été représenté en fonction de la durée de l'irradiation t . Comme le montre la Figure 4, pour chaque expérience, en air sec comme en air humide, il est possible de relier les points par une droite. Par régression linéaire de ces droites, il est possible de calculer k_{app} pour chaque concentration initiale en toluène et chaque humidité relative.

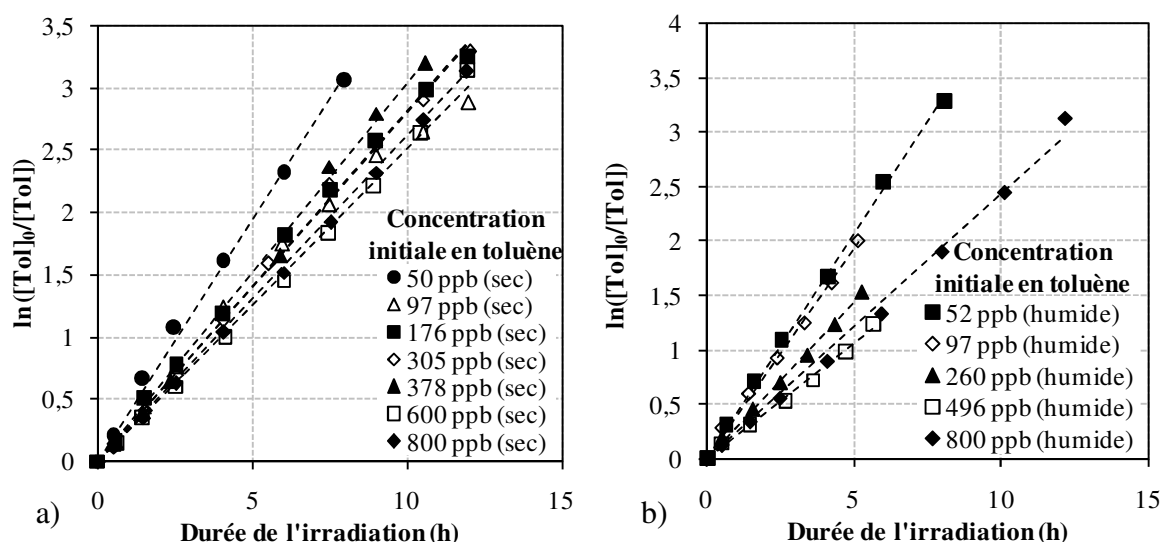


Figure 4 - Evolution de $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50\text{-}800$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Les constantes de réaction apparentes k_{app} obtenues par régression linéaire des droites de la Figure 4 sont regroupées dans le Tableau 2, avec leurs erreurs-types associées. La Figure 5 représente ces constantes en fonction de la concentration initiale en toluène. Elles sont accompagnées de barres d'erreur dont les valeurs ont été fixées par rapport à l'erreur expérimentale. Elle montre que, compte-tenu de ces erreurs expérimentales, les constantes sont (i) similaires en air sec et en air humide et (ii) relativement constantes quelle que soit la concentration initiale sauf pour une concentration initiale inférieure à une centaine de ppb pour laquelle la constante de vitesse est légèrement supérieure. L'influence de la concentration initiale et de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels sera étudiée et discutée ultérieurement.

Air sec		Air humide	
[Tol] ₀ (ppb)	k_{app} (h ⁻¹)	[Tol] ₀ (ppb)	k_{app} (h ⁻¹)
50	0,389 ± 0,005	52	0,408 ± 0,004
97	0,261 ± 0,007	97	0,383 ± 0,005
175	0,282 ± 0,003	260	0,284 ± 0,003
305	0,281 ± 0,002	496	0,207 ± 0,003
378	0,303 ± 0,004	800	0,243 ± 0,004
600	0,251 ± 0,003	Moyenne des coefficients ± écart-type	0,31 ± 0,09
800	0,259 ± 0,001		
Moyenne des coefficients ± écart-type	0,29 ± 0,05		

Tableau 2 - Constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{Tol} = 50\text{-}800$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7\text{-}10$ mW.cm⁻²

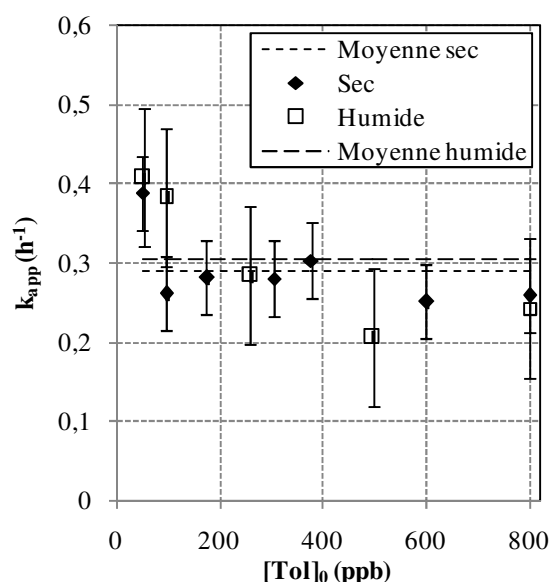


Figure 5 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en toluène $[Tol]_0$ au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{Tol} = 50\text{-}800$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7\text{-}10$ mW.cm⁻²

III.B.2 Etude des intermédiaires réactionnels du toluène sous air humide et en réacteur statique

III.B.2.a Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en air humide et en réacteur statique

Durant la dégradation photocatalytique du toluène sous air humide, 16 intermédiaires réactionnels ont été identifiés dans la phase gazeuse. Ils sont classés suivant leurs familles chimiques dans le Tableau 3. La majorité des intermédiaires sont des composés carbonylés ou des composés aromatiques.

Aldéhydes	t _{MAX} (h)	Cétones	t _{MAX} (h)	Aromatiques	t _{MAX} (h)	Autres	t _{MAX} (h)
Formaldéhyde	>14	Acétone	>12	Benzène	Inconnu	2-méthylfurane	1,5
Acétaldéhyde	>14	2-butanone	8	Phénol	Inconnu		
Propanal	8	MVK	2,5	Benzaldéhyde	1,5		
Acroléine	4			o-crésol	1,5		
Butanal	2,5			m+p-crésol	1,5		
Pentanal	2,5						
Heptanal	2,5						

Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés dans la phase gazeuse au cours de la dégradation du toluène en réacteur statique et durée d'irradiation correspondant à leurs concentrations maximales – $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; I = 7-11 mW.cm⁻²

De nombreuses études rapportent la formation de composés aromatiques similaires à ceux observés ici mais pas de composés carbonylés, car les études portent, la plupart du temps, sur la désactivation du photocatalyseur par les intermédiaires réactionnels. A notre connaissance, seules trois études rapportent l'émission de composés carbonylés dans la phase gazeuse [10, 12, 13]. Ces études sont récentes et ont été réalisées avec des concentrations inférieures à la ppm, et donc avec les mêmes concentrations que pour notre étude. Les réacteurs utilisés pour ces études sont cependant des réacteurs dynamiques et alimentés en continu en toluène. Les concentrations des intermédiaires sont donc mesurées pour un temps de séjour déterminé. Au contraire, durant nos expériences, les concentrations ont été suivies pendant toute la durée de la dégradation du toluène. Les profils temporels de formation des intermédiaires ont ainsi été obtenus. Ces profils sont représentés sur la Figure 6 pour une concentration initiale en toluène de 800 ppb et une humidité relative de 50 %. Seuls les profils de formation du benzène et du phénol ne sont pas représentés car leurs concentrations étaient inférieures à la limite de détection du GC. Les profils temporels de formation peuvent être divisés en 3 phases : (i) formation de l'intermédiaire (ii) atteinte d'une concentration maximale (iii) disparition de l'intermédiaire. Le temps d'irradiation correspondant à la concentration maximale observée est indiqué pour chaque intermédiaire dans le Tableau 3.

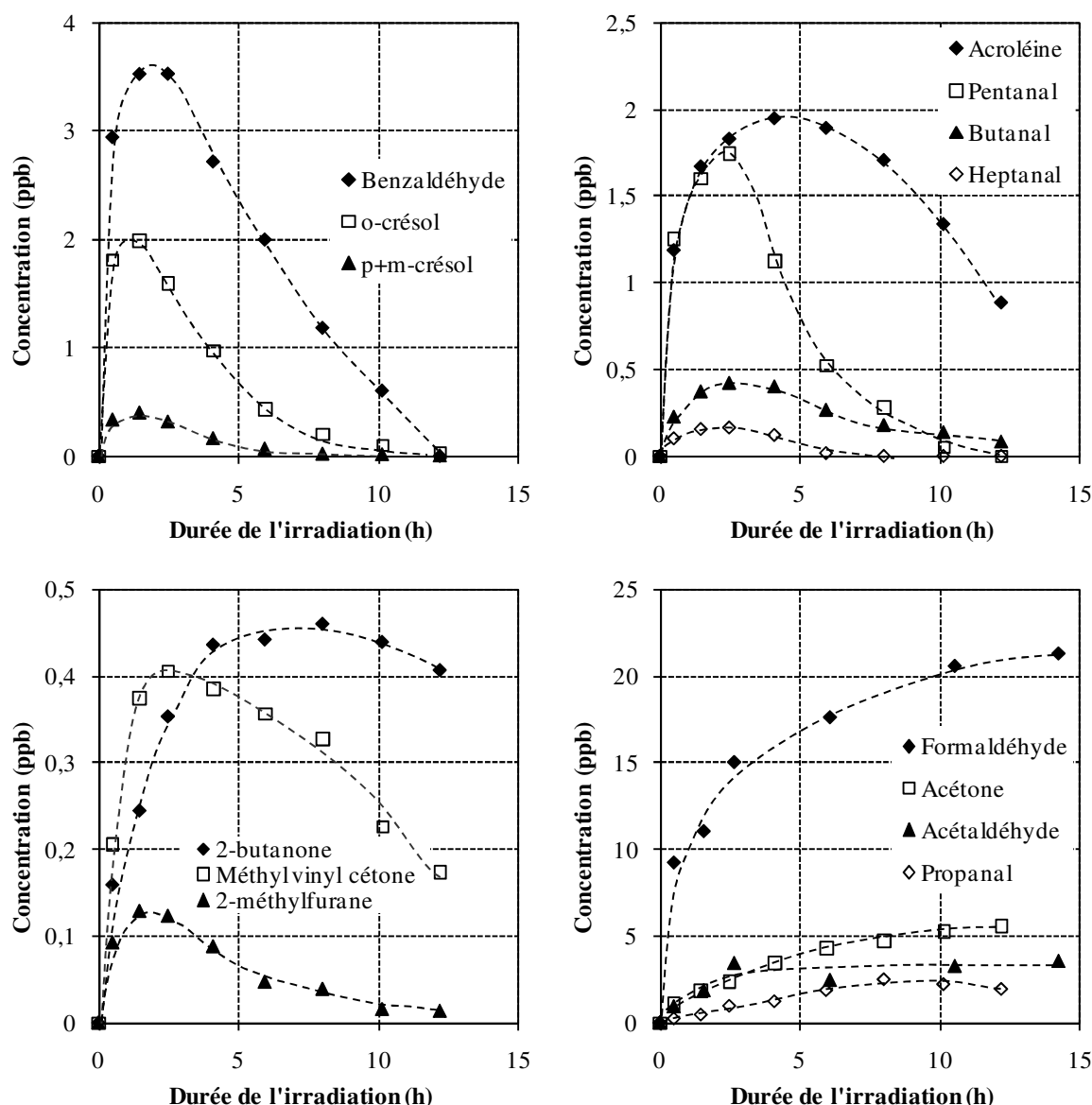


Figure 6 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels durant la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7.11 \text{ mW.cm}^{-2}$

III.B.2.b Discussion sur le mécanisme réactionnel de dégradation du toluène à l'échelle de la ppb

En tenant compte des durées d'irradiation correspondant aux maximums des intermédiaires réactionnels, il est possible de reconstituer le mécanisme de dégradation du toluène. Deux étapes principales semblent se dégager de l'ordre d'apparition de ces maximums.

Etape (1) (formation d'intermédiaires réactionnels primaires) : le benzaldéhyde et les crésols sont les premiers intermédiaires réactionnels à atteindre leurs concentrations maximales. Cela confirme, comme présenté dans l'étude bibliographique chapitre I, que la

première étape du mécanisme réactionnel de dégradation du toluène à l'échelle de la ppb est une oxydation soit au niveau du groupement méthyle, soit sur le cycle aromatique [8, 14]. Les deux chaînes réactionnelles d'oxydation conduisant à la formation du benzaldéhyde et des crésols sont les suivantes :

(i) Formation du benzaldéhyde : un atome d'hydrogène du groupement méthyle est éliminé par réaction avec les trous photogénérés ou par les radicaux HO^\bullet . Le toluène est ainsi transformé en radical benzyle. A son tour, le radical benzyle est attaqué par l'oxygène et est transformé en radical benzylperoxyde. La condensation de deux de ces radicaux benzylperoxyde, après scission, conduit à la formation de benzaldéhyde, et d'alcool benzylique en de plus faibles quantités [8].

(ii) Formation des crésols : un radical HO^\bullet se fixe sur le cycle aromatique du toluène. Le toluène est ainsi transformé en crésol.

La voie vers la formation du benzaldéhyde est généralement considérée comme la voie principale de l'oxydation photocatalytique du toluène, notamment par Guo et al. [15] et D'Hennezel et al. [8]. Dans notre cas, à première vue, les voies (i) et (ii) semblent s'équilibrer. En effet, la concentration maximale en benzaldéhyde n'excède pas 3,5 ppb et celle des crésols atteint 2,5 ppb. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : (i) le benzaldéhyde est fortement adsorbé sur le TiO_2 (énergie d'activation de la désorption du benzaldéhyde : $E_d = 121\text{-}124 \text{ kJ/mol}$ [16]) ; (ii) le benzaldéhyde est rapidement oxydé en phase adsorbée en acide benzoïque par les radicaux HO^\bullet . Durant les expériences, l'acide benzoïque n'a pas été détecté en phase gazeuse. Ce composé, qui est sous forme solide à température ambiante, s'accumule sur la surface du photocatalyseur. En effet, plusieurs auteurs [8, 17] n'observent l'acide benzoïque que dans la phase adsorbée. Ce composé est néanmoins sensible à l'oxydation photocatalytique. Par exemple, le benzène, identifié à des niveaux de traces dans le réacteur, peut être produit par la réaction de photo-Kolbe sur l'acide benzoïque, conduisant dans le même temps à la formation de CO_2 [10, 18]. Le phénol, détecté également à des niveaux de traces, peut être issu de l'attaque des radicaux HO^\bullet sur le benzène [8].

Etape (2) (formation d'intermédiaires réactionnels secondaires) : les intermédiaires réactionnels secondaires sont reconnaissables à leurs concentrations maximales qui interviennent plus tard dans les profils temporels de formation. Il s'agit des aldéhydes et des cétones. Leurs caractères aliphatiques montrent qu'ils sont issus de l'ouverture du cycle aromatique. La présence du 2-méthylfurane montrerait qu'un phénomène de recombinaison entre les intermédiaires secondaires a également lieu suivant une voie mineure du mécanisme réactionnel. Les aldéhydes sont les composés majoritaires en termes de diversité et de concentration dans la phase gazeuse. Ils seraient donc moins sensibles à la dégradation photocatalytique que les autres composés.

Le mécanisme réactionnel conduisant à la formation des intermédiaires réactionnels secondaires n'a été que peu étudié jusqu'à présent. Sur la base du mécanisme d'oxydation du toluène rapporté par Frankcombe et Smith [19], Mo et al. [12] proposent néanmoins que le cycle aromatique soit rompu par attaque de radicaux HO^\bullet pour former des composés polyinsaturés comprenant des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$). Sur cette base, ils proposent un mécanisme détaillé qui implique une rapide oxydation de ces intermédiaires polyinsaturés en intermédiaires à chaînes courtes par le biais des radicaux HO^\bullet .

ou de O_2 . Comme lors de nos expériences, Mo et al. [12] détectent ainsi en majorité des aldéhydes en phase gazeuse. Cependant, ils travaillent avec une alimentation en continu de toluène et à des concentrations comprises entre 450 et 8 000 ppb et avec un rayonnement UV de 254 nm de longueur d'onde. Nos résultats sont donc en accord avec leur étude et le mécanisme de formation qu'ils proposent, malgré des conditions expérimentales différentes.

Les profils de formation des intermédiaires réactionnels secondaires que nous avons obtenus montrent que l'apparition des intermédiaires secondaires suit également un ordre bien spécifique. Plus l'intermédiaire est léger, plus son maximum intervient tard dans l'expérience. Les maximums du pentanal et du butanal interviennent ainsi bien avant ceux du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. De plus, la disparition totale des premiers intervient après les 12 h d'irradiation de l'expérience, temps maximum pour l'élimination de plus de 95 % du toluène. Pour les seconds, même après 12 h d'irradiation, les concentrations augmentent encore ou sont proches de leur maximum. Cet ordre d'apparition explique pourquoi, en flux continu de toluène, lorsque la majorité du toluène est dégradée, aucun auteur ne détecte de butanal ou de pentanal. Seuls Mo et al. détectent le butanal et le pentanal mais uniquement en phase adsorbée [12]. Par contre, l'acétone, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde font partie des sous-produits organiques majoritaires dans les études réalisées en flux continu de toluène [10, 12]. Notre étude montre qu'un temps de séjour minimum est nécessaire pour que ces intermédiaires puissent commencer à être dégradés.

En ce qui concerne les concentrations en intermédiaires réactionnels atteintes dans le réacteur, le formaldéhyde peut être considéré comme l'intermédiaire réactionnel majoritaire en phase gazeuse. Avec une alimentation continue en toluène à une concentration de 120 ppb, Sleiman et al. l'identifient également comme l'un des principaux intermédiaires réactionnels [10]. Cependant, les profils temporels que nous avons obtenus montrent que les composés légers tels que le formaldéhyde ne sont pas éliminés de la phase gazeuse, même après 12 h d'irradiation. Une hypothèse est que certains intermédiaires réactionnels adsorbés s'accumulent sur la surface de TiO_2 et sont lentement oxydés en acétone, acétaldéhyde et surtout en formaldéhyde, même après la disparition complète du toluène et des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse. Cette hypothèse est appuyée par les résultats de plusieurs auteurs qui observent, durant la dégradation du toluène, un grand nombre d'intermédiaires réactionnels en phase adsorbée, tels que des composés monoaromatiques ou des acides carboxyliques [5, 8, 10, 12, 14, 15]. Ce point peut également être mis en relation avec les études rapportant l'apparition d'un dépôt coloré sur le photocatalyseur, dû à la formation de composés polyaromatiques, pour des concentrations initiales en toluène supérieures à la ppm [8, 14, 15]. A ces concentrations élevées, ces composés peu sensibles à l'oxydation photocatalytique peuvent bloquer les sites actifs et engendrer une perte d'efficacité du système de traitement. A des concentrations plus faibles telles que 800 ppb, des composés polyaromatiques sont également susceptibles de se former mais dans des quantités plus faibles, ne provoquant pas le blocage des sites actifs. Cependant, même à des quantités très faibles, leur dégradation pourrait engendrer l'émission des composés secondaires observés. Cette hypothèse pourra être confirmée par le suivi des concentrations en CO et en CO_2 formées. La formation de CO et/ou CO_2 après 14 h d'irradiation apporterait la preuve d'une oxydation d'intermédiaires réactionnels adsorbés. Ce point sera abordé plus loin.

III.B.3 Influence de la concentration initiale en toluène sur les intermédiaires réactionnels sous air humide en réacteur statique

Les concentrations des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse ont également été suivies durant les expériences réalisées à plus faibles concentrations initiales en toluène, en air humide. Sur la base des résultats obtenus pour une concentration initiale en toluène de 800 ppb présentés précédemment, dans cette partie, l'influence de la concentration initiale en toluène sur la formation des intermédiaires réactionnels est étudiée à travers deux intermédiaires primaires, le benzaldéhyde et l'o-crésol et deux intermédiaires secondaires, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Les profils temporels des deux intermédiaires réactionnels primaires, le benzaldéhyde et l'o-crésol, pour cinq concentrations initiales en toluène comprises entre 52 et 800 ppb, sont représentés sur la Figure 7. Quelle que soit la concentration initiale en toluène, les profils de formation de ces intermédiaires primaires peuvent toujours être divisés en 3 phases : (i) formation (ii) maximum (iii) disparition. De même, leurs concentrations maximales apparaissent toujours en début de dégradation. Le principal changement est la diminution des concentrations de ces intermédiaires avec la concentration initiale en toluène. La Figure 8 montre une proportionnalité entre les concentrations maximales du benzaldéhyde et de l'o-crésol et la concentration initiale en toluène. L'apparition des intermédiaires réactionnels primaires en phase gazeuse est donc directement fonction de la quantité initiale en toluène.

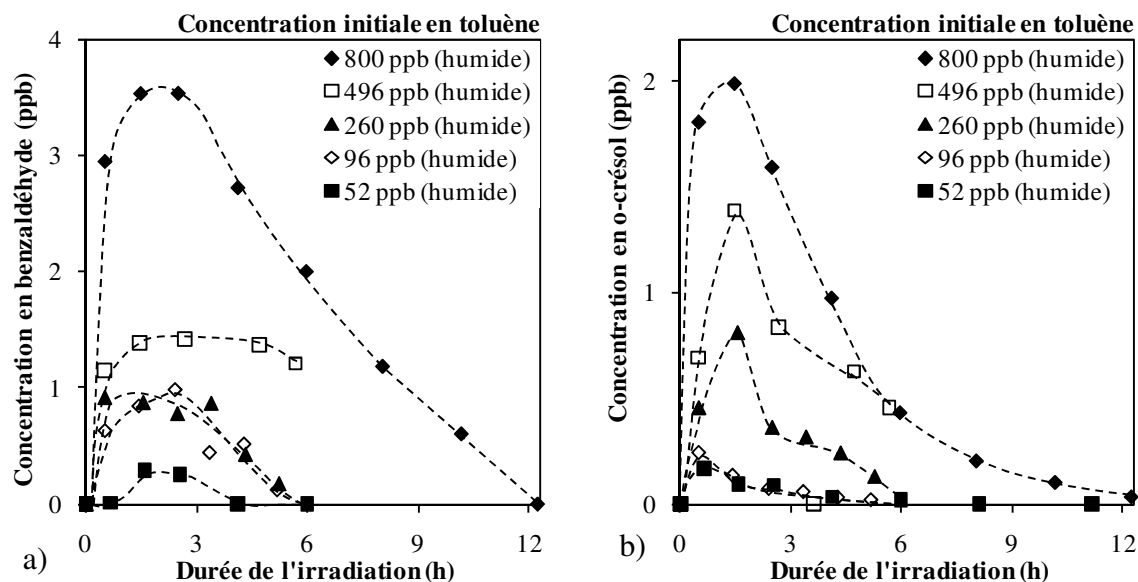


Figure 7 - Evolution temporelle des concentrations en benzaldéhyde (a) et en o-crésol (b) au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{\text{tol}} = 52\text{-}800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

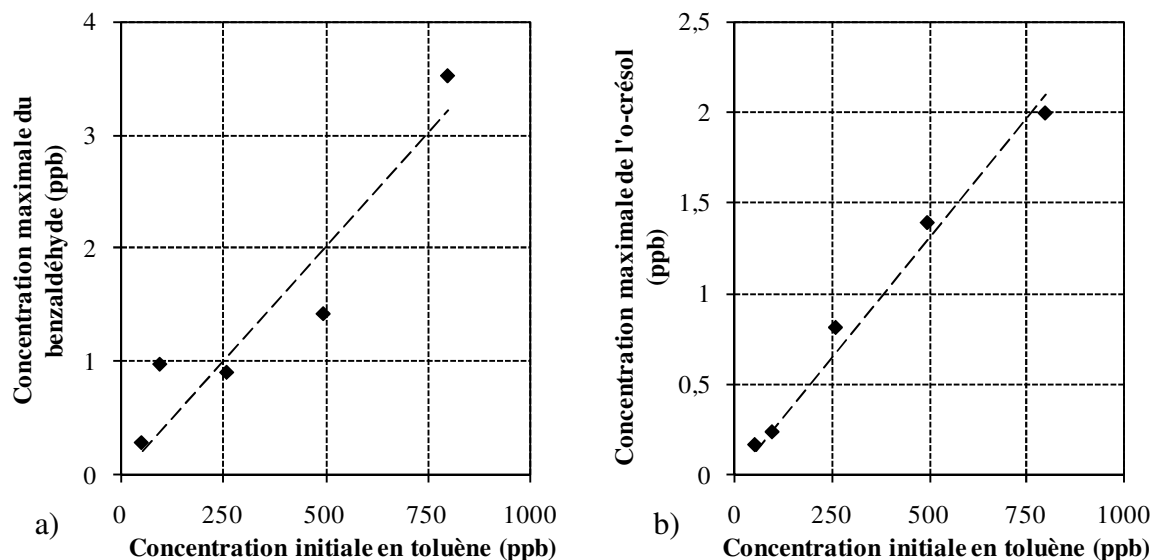


Figure 8 - Evolution de la concentration maximale en benzaldéhyde (a) et en o-crésol (b) en fonction de la concentration initiale en toluène en réacteur statique – $C_0^{\text{tol}} = 52\text{-}800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Au contraire, pour les intermédiaires réactionnels secondaires, c'est à dire les composés aliphatiques tels que les aldéhydes, cette proportionnalité n'est pas observée. La Figure 9 montre les évolutions temporelles du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde au cours de deux expériences réalisées avec 50 et 800 ppb de toluène. Pour ces deux aldéhydes majoritaires, les profils de formation à 50 ppb et à 800 ppb ne sont pas identiques. Premièrement, les maximums des deux composés ne se produisent pas à la même durée d'irradiation. A 800 ppb, ils se situent au-delà de 14 h d'irradiation, alors qu'à 50 ppb, ils sont atteints après seulement 6 h d'irradiation. Deuxièmement, les concentrations maximales des deux aldéhydes ne sont pas proportionnelles à la concentration initiale en toluène. Les concentrations maximales à 50 ppb sont plus élevées que celles à 800 ppb, proportionnellement à la concentration initiale en toluène. A 50 ppb, la formation des deux aldéhydes se déroule donc sur une durée plus courte mais elle est intensifiée en termes de concentration, comme si le processus de formation et de disparition des intermédiaires réactionnels secondaires était comprimé dans le temps. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène est que, lorsque la concentration initiale en toluène augmente, la part de formaldéhyde et d'acétaldéhyde formée à partir des composés polyaromatiques adsorbés à la surface de TiO_2 augmente. Cela signifierait que la formation de composés polyaromatiques est favorisée lorsque la concentration initiale en toluène augmente. La quantité de composés polyaromatiques formés pourrait effectivement augmenter car la quantité d'intermédiaires aromatiques dont ils sont issus augmente à mesure que la concentration en toluène augmente et les intermédiaires aromatiques auraient donc plus de chance de réagir ensemble. Cela montre qu'après formation des intermédiaires primaires, la cinétique de la chaîne réactionnelle jusqu'à la minéralisation totale de l'ensemble des intermédiaires réactionnels serait plus rapide en présence de faibles concentrations en toluène. Des analyses de la surface du photocatalyseur pourraient être réalisées ultérieurement afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

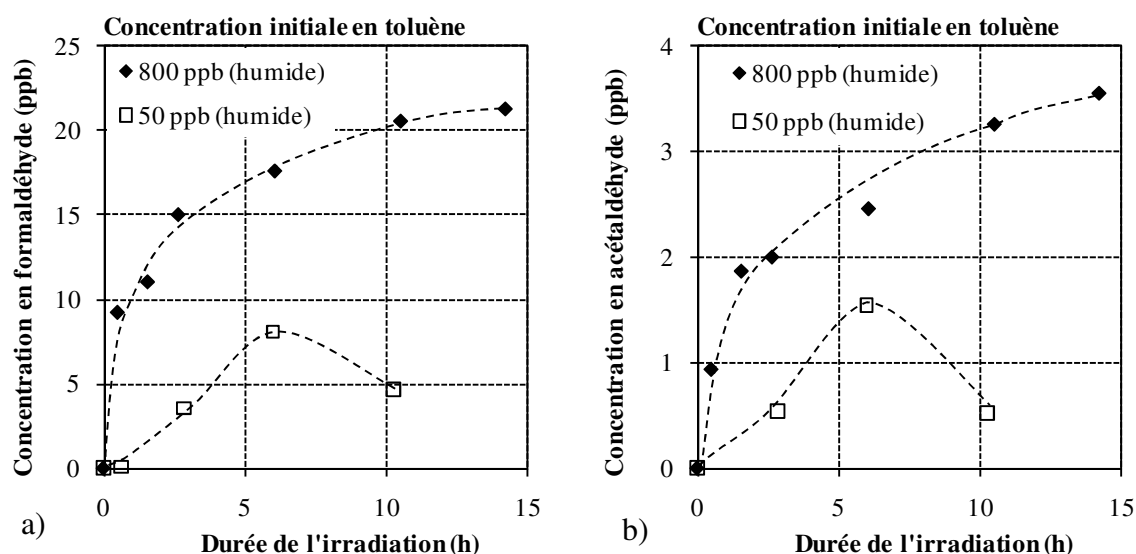


Figure 9 - Evolution temporelle des concentrations en formaldéhyde (a) et en acétaldéhyde (b) au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{\text{tol}} = 50\text{-}800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

III.B.4 Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur statique

Afin de déterminer l'effet de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation du toluène, la dégradation photocatalytique du toluène a également été étudiée en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) avec une concentration initiale en toluène de 800 ppb. Les mêmes intermédiaires réactionnels ont été détectés. De même, leurs profils sont très similaires en air sec et en air humide (positionnement du maximum, disparition du milieu réactionnel), comme le montre la Figure 10 qui représente les profils de plusieurs intermédiaires réactionnels primaires et secondaires en air sec et en air humide pour une concentration initiale en toluène de 800 ppb. Le mécanisme réactionnel est donc inchangé. Cependant, les quantités d'intermédiaires observées en phase gazeuse sont supérieures en conditions humides qu'en conditions sèches. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- (i) La présence d'humidité accélère la cinétique d'oxydation, conduisant à une formation supplémentaire d'intermédiaires réactionnels. Cette hypothèse pourra être appuyée à travers la formation de CO_2 en présence d'humidité.
- (ii) La présence d'humidité induit une compétition d'adsorption entre les intermédiaires réactionnels oxygénés et les molécules d'eau. Cela provoque une désorption d'une partie des intermédiaires réactionnels depuis la surface vers la phase gazeuse et, par conséquent, tend à faire augmenter leurs concentrations en phase gazeuse.

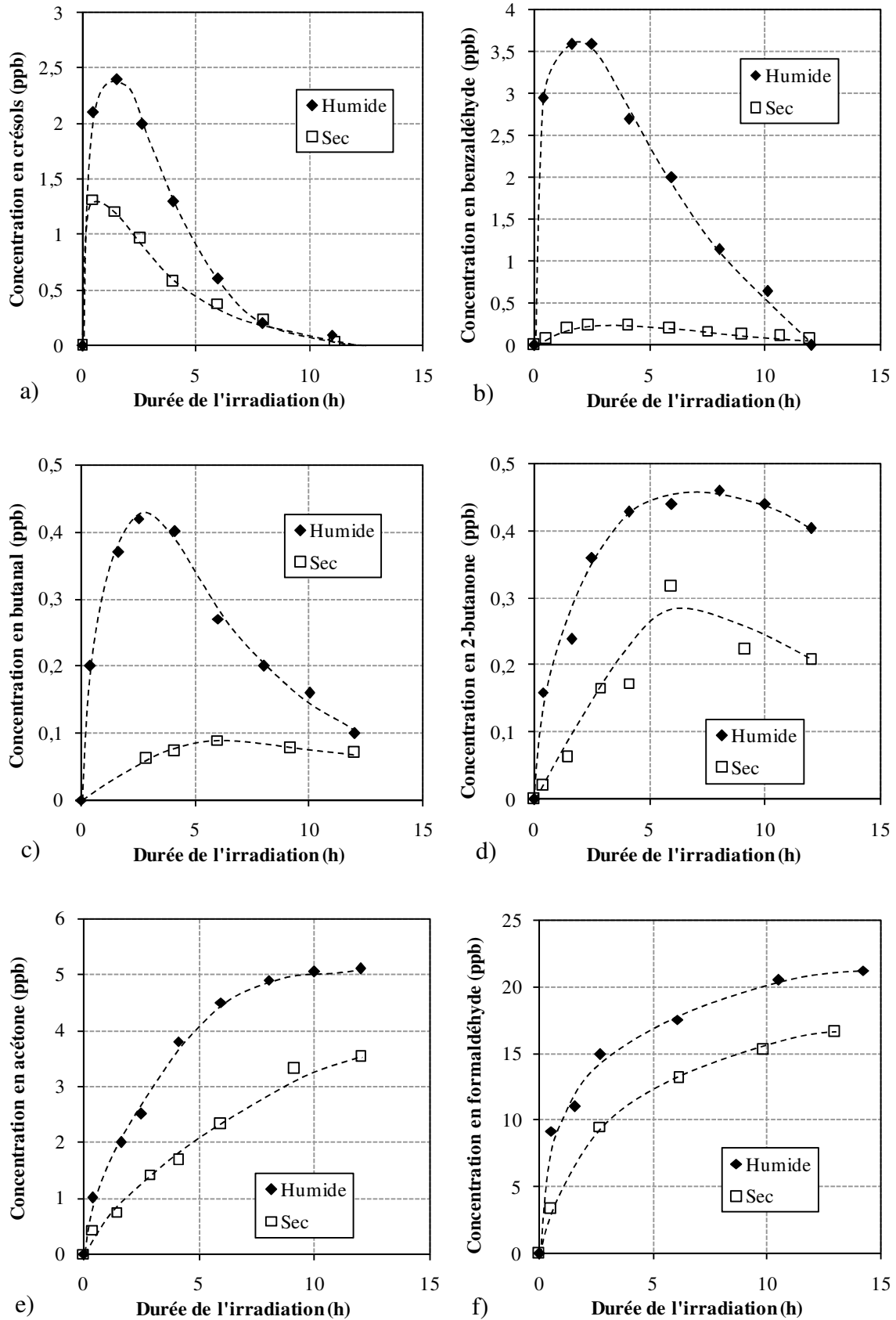


Figure 10 - Evolution temporelle des concentrations en crésols (a), en benzaldéhyde (b), en butanal (c), en 2-butanone (d), en acétone (e) et en formaldéhyde (f) lors de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{\text{tol}} = 52\text{-}800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Pour le benzaldéhyde, la diminution des quantités formées en air humide est particulièrement importante alors que, pour les autres intermédiaires primaires, les crésols, elle est relativement faible. Sleiman et al. ont également observé ce type de comportement pour ces deux composés en flux continu de toluène, avec des concentrations initiales en toluène de l'ordre de la centaine de ppb [10]. Ils supposent que l'augmentation de la quantité des radicaux HO[•] en air humide favorise la voie réactionnelle conduisant à la formation des crésols, au détriment de la voie menant à la formation du benzaldéhyde. Nos résultats appuient donc leur hypothèse bien que les deux études aient été réalisées dans des conditions différentes.

III.B.5 Etude de la minéralisation de 800 ppb de toluène en réacteur statique

La minéralisation du toluène a été étudiée à travers la formation de CO₂ et de CO. Des mesures de la concentration de ces composés ont été réalisées avec une concentration initiale en toluène de 800 ppb en air sec ([H₂O] = 10 ppm) et en air humide ([H₂O] = 13 000 ppm).

III.B.5.a Etude des profils de formation de CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique

L'évolution de la concentration en CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique du toluène est rapportée sur la Figure 11. Dans les deux conditions d'humidité, la formation de CO₂ commence dès le début de l'irradiation UV ; il existe deux explications à cela : (i) le CO₂ est formé dès les premières étapes de la dégradation, par exemple lorsque l'acide benzoïque est oxydé en benzène, (ii) la vitesse d'oxydation photocatalytique du toluène jusqu'à sa minéralisation complète est très rapide et l'étape ultime du mécanisme réactionnel est donc vite atteinte, en atteste la formation en tout début d'expérience d'intermédiaires formés en fin de chaîne réactionnelle tel que le formaldéhyde.

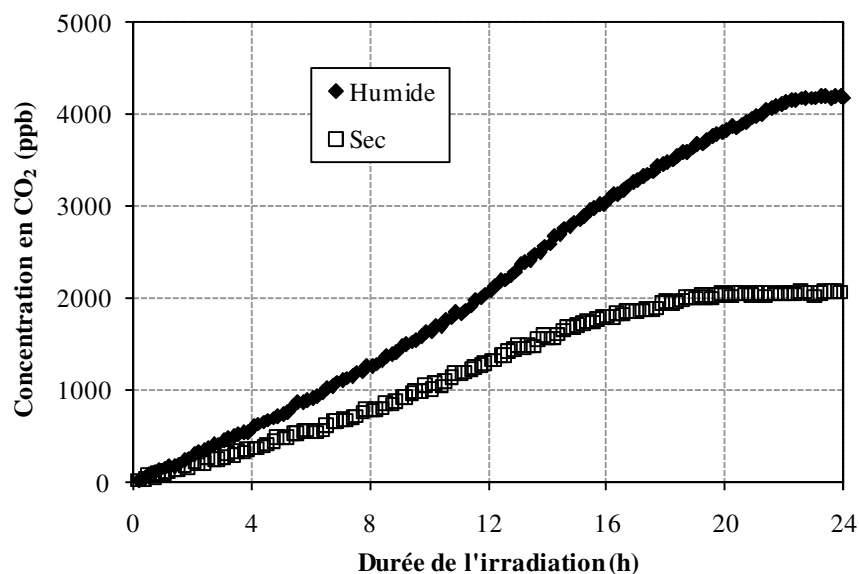


Figure 11- Evolution temporelle de la concentration en CO₂ lors de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

De plus, la concentration en CO₂ ne se stabilise qu'après 19 h et 22 h d'irradiation, respectivement dans des conditions sèches et humides. Ceci indique que d'importantes quantités de composés organiques sont minéralisées en CO₂ après la disparition du toluène de la phase gazeuse. Ainsi, l'hypothèse que des intermédiaires réactionnels sont accumulés sur TiO₂ et conduisent à la formation, outre de CO₂, mais aussi d'acétone, d'acétaldéhyde et de formaldéhyde (cf. partie III.B.2.b p. 122), est renforcée. La majeure partie du mécanisme réactionnel aurait donc lieu en phase adsorbée.

De plus, en présence de 13 000 ppm de vapeur d'eau, la concentration en CO₂ est 60 % plus élevée que dans des conditions sèches durant tout le processus photocatalytique. En fin d'expérience, les taux de minéralisation sont ainsi respectivement de 75 % et 37 %. Cela met clairement en évidence le rôle positif de H₂O et des radicaux HO• sur l'avancement de la réaction d'oxydation. Une augmentation de la génération de CO₂ implique également une augmentation de la quantité d'intermédiaires réactionnels, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'eau sur les intermédiaires réactionnels. L'influence de H₂O sur le processus d'oxydation est donc plus perceptible sur la minéralisation que sur l'élimination du toluène. Ce phénomène a été précédemment observé par Blount et Falconer [18] et Fu et al. [20] avec des concentrations initiales en toluène supérieures. Ainsi, même à des concentrations en toluène de l'ordre de la ppb, l'ajout d'eau n'améliore pas significativement l'élimination du toluène, mais augmente considérablement la minéralisation en CO₂ des intermédiaires réactionnels. Nous pouvons supposer qu'en air sec, une grande partie des intermédiaires réactionnels restent adsorbés à la surface de TiO₂, sans pouvoir être dégradés, en raison d'une densité de radicaux HO• plus faible. Sans vapeur d'eau, le photocatalyseur pourrait donc accumuler les intermédiaires réactionnels et être désactivé sur le long terme. L'humidité est donc nécessaire pour assurer une activité du photocatalyseur dans un dispositif réel de traitement de l'air.

III.B.5.b Vitesse de formation de CO₂ lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique

Les profils temporels de formation de CO₂ sont caractérisés par une forme sigmoïde, indiquant que la vitesse de formation de CO₂ varie au cours des expériences. Afin d'étudier l'évolution temporelle de la vitesse de formation de CO₂, les données de la Figure 11 ont été interpolées à l'aide d'une équation polynomiale de degré 4. Les vitesses de formation de CO₂ ont été déduites par dérivation de l'expression obtenue. L'évolution de $d([CO_2])/dt$ en fonction de la durée de l'irradiation est représentée sur la Figure 12. Ces données montrent que les vitesses de formation de CO₂ dans des conditions humides sont environ 60% supérieures à celles en l'absence d'humidité. Ce phénomène est visible tout au long des expériences. Les profils temporels des vitesses de formation de CO₂ sont néanmoins similaires sous air sec et humide. Les variations des vitesses de formation de CO₂ peuvent être corrélées à la nature des intermédiaires réactionnels formés.

(i) **De 0 à 4 h**, les vitesses de formation de CO₂ sont constantes, le toluène est encore abondant dans le réacteur et les intermédiaires réactionnels principaux sont des composés aromatiques. Ces espèces sont caractérisées par des chaleurs d'adsorption élevées sur TiO₂ (benzaldéhyde, acide benzoïque) [16]. Dans nos conditions, les concentrations initiales du polluant de l'ordre de la ppb ne conduisent pas à la désactivation, mais à une minéralisation lente pendant les 4 premières heures de réaction. Même si la vapeur d'eau augmente la vitesse de formation de CO₂, le même phénomène est observé dans des conditions sèches.

(ii) **Après 4 heures**, la vitesse de formation de CO₂ augmente tandis que les intermédiaires réactionnels dans le réacteur sont issus de l'ouverture du cycle aromatique. En comparant les taux de conversion de 17 COV différents dans les mêmes conditions expérimentales, Alberici et Jardim ont mis en évidence que les taux de conversion des composés aromatiques sont parmi les plus faibles [21]. Les composés linéaires, oxydés et plus légers présentent des taux de conversion plus élevés. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de formation de CO₂ après 4 h d'irradiation peut être expliquée par l'évolution de la composition en phase gazeuse. La minéralisation serait améliorée lorsque les intermédiaires réactionnels majoritaires sont linéaires et partiellement oxygénés. La vitesse de formation de CO₂ la plus élevée est ainsi observée lorsque des composés courts et oxygénés tels que l'acétone, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont les intermédiaires réactionnels majoritaires.

Ces résultats montrent que le processus de minéralisation est directement lié à la nature des intermédiaires réactionnels majoritaires.

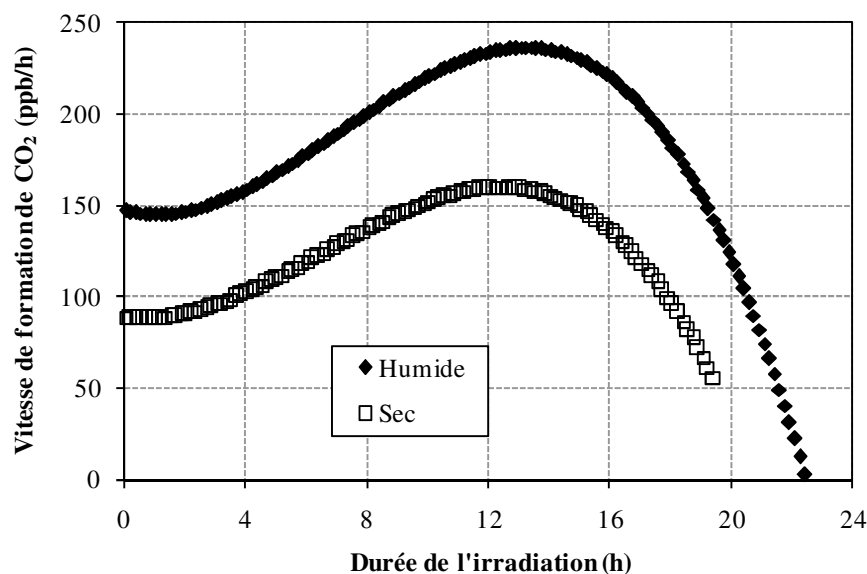


Figure 12 – Evolution temporelle de la vitesse de formation de CO₂ au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

III.B.5.c Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en réacteur statique

L'évolution de la concentration en CO est rapportée sur la Figure 13 dans des conditions sèches et humides. La dispersion des données observée sur la Figure 13 est due au fait que la limite de détection pour CO est de 70 ppb. Il apparaît néanmoins que les quantités de CO sont nettement inférieures en présence de 13 000 ppm de vapeur d'eau. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement : (i) la présence de vapeur d'eau modifie le mécanisme d'oxydation du toluène de telle sorte que le CO est produit en moindre quantité, (ii) la présence de vapeur d'eau améliore l'oxydation du CO en CO₂. La première hypothèse est tout à fait possible étant donné que le CO et le CO₂ ne se forment pas suivant le même type de réactions : le CO se forme par déshydratation des intermédiaires réactionnels alors que le CO₂ par déshydrogénation de ces intermédiaires [22-24]. Cette hypothèse implique qu'en présence d'eau, la déshydrogénation des intermédiaires du toluène est favorisée par rapport à leur déshydratation. La seconde hypothèse est peu probable car, d'après Rosseler, le TiO₂ doit posséder des lacunes d'oxygène dans sa structure pour pouvoir adsorber CO et le dégrader ; il constate néanmoins que des lacunes d'oxygène peuvent être créées par une irradiation UV préalable [25]. Etant donné qu'ici, le réacteur est tout d'abord balayé avec le toluène, le TiO₂ n'est pas irradié avant l'expérience. Il ne possède donc pas de lacunes d'oxygène capables de dégrader le CO. Par ailleurs, ces résultats sur la formation de CO confirment que H₂O améliore considérablement le processus de minéralisation du toluène vers la formation de CO₂.

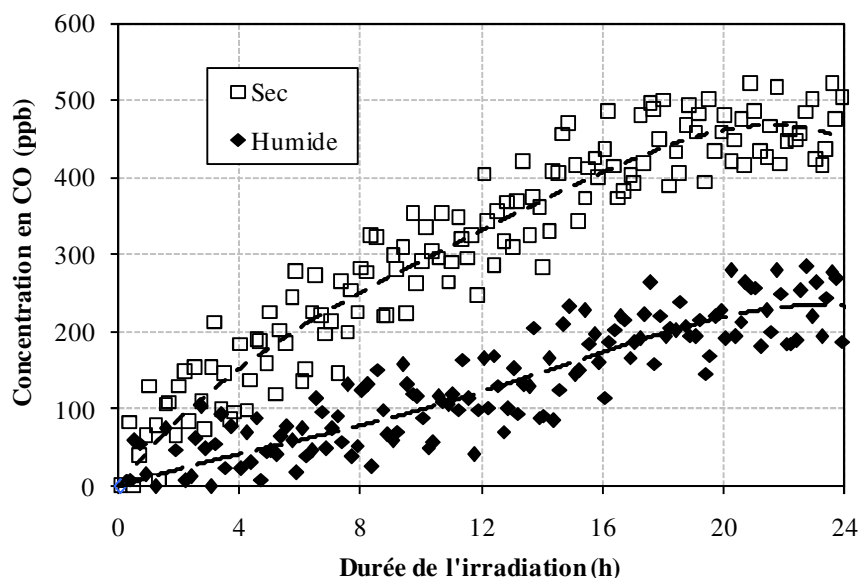


Figure 13 - Evolution temporelle de la concentration en CO lors de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

III.B.6 Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de toluène en air humide et en réacteur statique

Le suivi simultané de la disparition du toluène, de la formation des intermédiaires réactionnels, de CO et de CO₂ a permis de calculer un bilan carbone en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydation. Ceci a été effectué pour une concentration initiale en toluène de 800 ppb, une concentration relativement importante par rapport aux concentrations habituellement retrouvées dans l'air intérieur mais caractéristique de conditions défavorables de traitement de l'air intérieur. La concentration en vapeur d'eau retenue pour ce bilan carbone est 13 000 ppm car cette concentration est la plus représentative de l'air intérieur. La présence de 800 ppb de toluène dans le réacteur est équivalente à 5 600 ppb de carbone. En considérant que la quantité de carbone reste constante durant les expériences réalisées, les pourcentages représentés, dans le bilan carbone, par (i) le toluène, (ii) CO, (iii) CO₂, et (iv) les intermédiaires réactionnels identifiés, sont présentés sur la Figure 14 pour différentes durées d'irradiation. La contribution des intermédiaires réactionnels identifiés a été uniquement représentée jusqu'à 12 h d'irradiation sur la Figure 14 car les mesures n'ont pas été effectuées pour des durées d'irradiation supérieures. La partie manquante du bilan carbone apparaît en gris et est considérée comme des «intermédiaires réactionnels non identifiés».

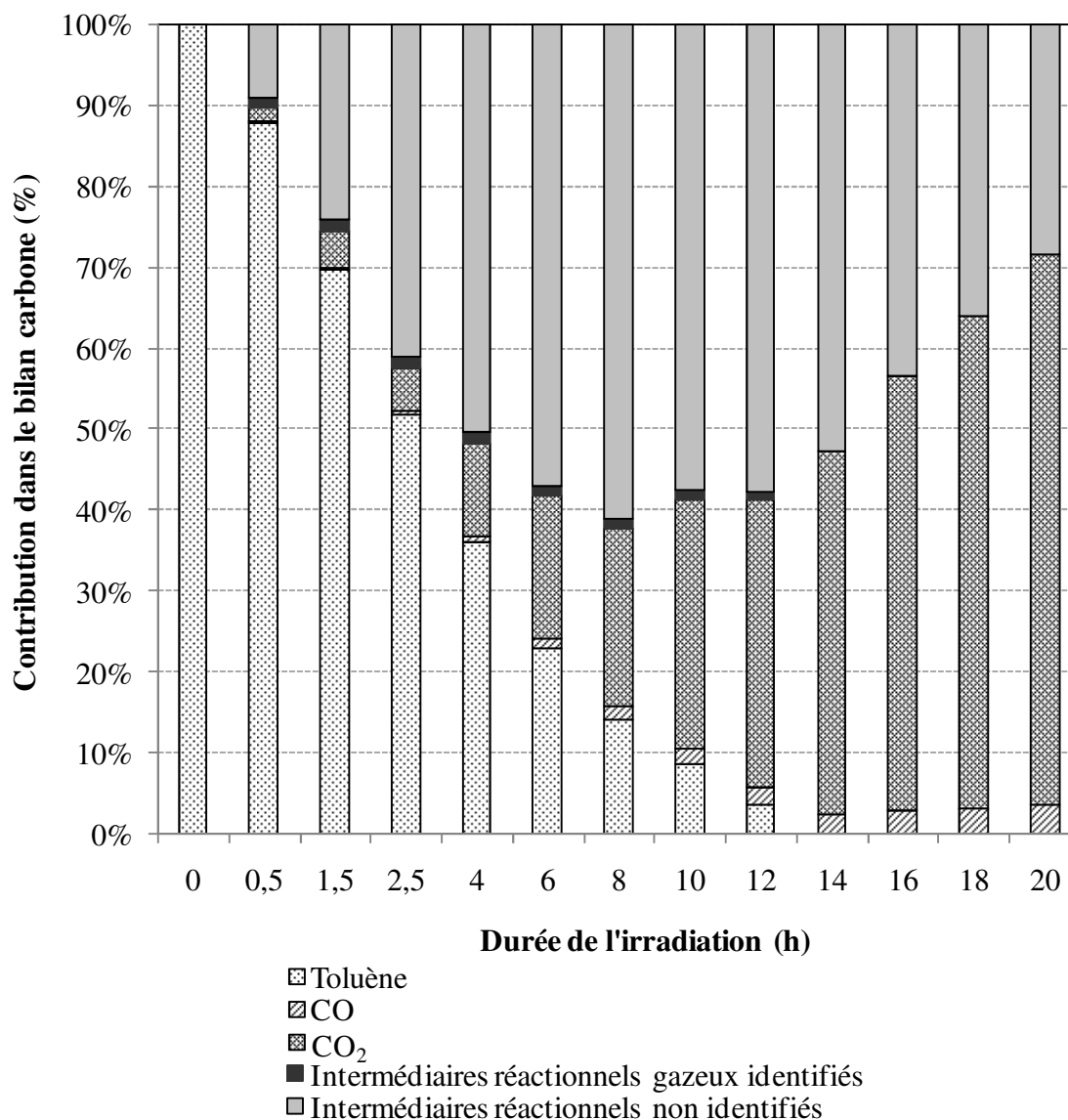


Figure 14 - Contributions du toluène, de CO, de CO₂ et des intermédiaires réactionnels identifiés et non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes- $C_0^{\text{tol}} = 800 \text{ ppb}$; $HR = 50 \%$ ($[H_2O] = 13 \text{ 000 ppm}$) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La Figure 14 met en évidence le fait que, en dépit de l'élimination totale du toluène réalisée en 12 h, la minéralisation du toluène se déroule principalement après 12 h. La contribution des composés organiques identifiés et quantifiés dans la phase gazeuse ne dépasse pas 1,5 % du bilan carbone alors que celle des intermédiaires réactionnels non identifiés atteint plus de 60% du bilan carbone après 8 h d'irradiation. Cela indique que la majeure partie des intermédiaires réactionnels organiques restent non identifiés. Etant donné la diversité des techniques d'analyse et des performances développées pour la caractérisation de la phase gazeuse, nous suggérons que la majeure partie des intermédiaires réactionnels non identifiés est adsorbée à la surface du photocatalyseur. Une fois que le toluène et les intermédiaires réactionnels aromatiques ont été éliminés du réacteur, la forte augmentation de la contribution de CO₂ dans le bilan carbone montre que les intermédiaires réactionnels

adsorbés ne désactivent pas la surface du photocatalyseur. Ces composés non identifiés peuvent être minéralisés si la durée de l'irradiation et l'humidité de l'air sont suffisantes. Cependant, dans le cas d'un réacteur à flux continu, l'alimentation constante en toluène, même à des concentrations de l'ordre de la ppb, pourrait conduire à (i) une faible minéralisation du polluant, (ii) une possible réduction de l'activité photocatalytique. Nous suggérons que des phases de régénération du photocatalyseur sous air humide sont nécessaires pour assurer l'élimination des intermédiaires de la surface du photocatalyseur, même dans les conditions de traitement de l'air intérieur.

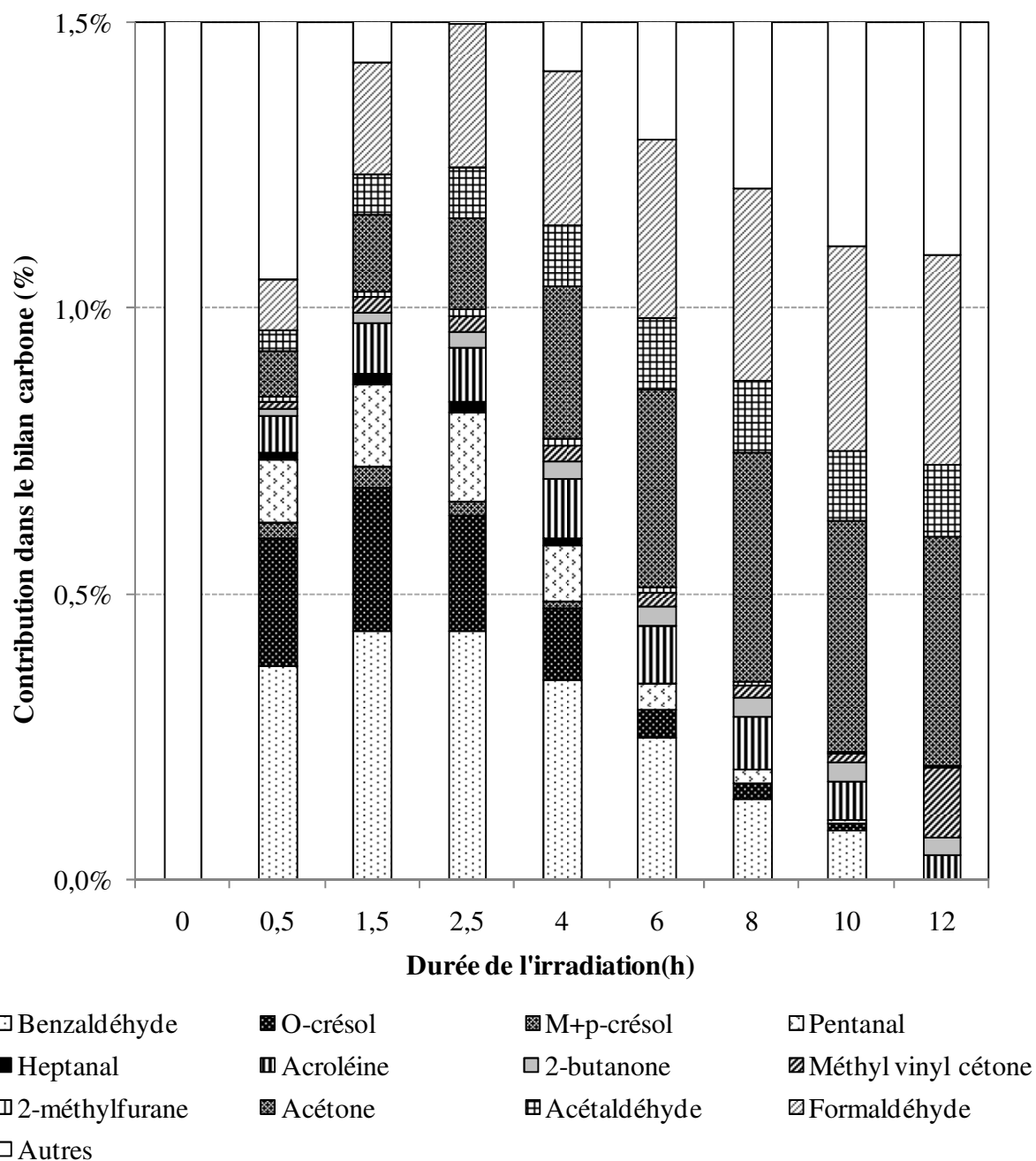


Figure 15 - Contributions des intermédiaires réactionnels gazeux identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, pour plusieurs durées d'irradiation différentes- $C_0^{\text{tol}} = 800 \text{ ppb}$; $HR = 50 \%$ ($[H_2O] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La contribution des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse dans le bilan carbone varie de 1 à 1,5 % jusqu'à 12 h d'irradiation. Le fait que, seul un faible pourcentage du carbone est libéré dans la phase gazeuse sous forme de COV pendant le processus photocatalytique, est un point intéressant concernant le traitement photocatalytique de l'air car cela montre que l'émission d'intermédiaires réactionnels reste limitée. La Figure 15 montre l'évolution de la diversité des intermédiaires réactionnels en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydation. Pendant les deux premières heures de la réaction, les composés aromatiques représentent de 60 à 75 % du bilan carbone des intermédiaires réactionnels gazeux. Après 10 h de réaction, plus de 80 % du bilan carbone des intermédiaires réactionnels gazeux comprend uniquement des intermédiaires aliphatiques à moins de 4 atomes de carbone tels que le formaldéhyde, l'acétone et l'acétaldéhyde. La faible concentration des intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse pourrait être contrebalancée par la toxicité de ces intermédiaires. Le formaldéhyde, l'intermédiaire réactionnel majoritaire, est notamment un composé toxique.

III.B.7 Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique

Dans le cas du toluène, premier composé modèle étudié, une première partie des travaux, en réacteur statique, a permis une caractérisation complète des espèces présentes en phase gazeuse pendant sa dégradation photocatalytique. Cette approche a permis (i) la caractérisation des cinétiques de dégradation du toluène comme polluant initial, (ii) le suivi des intermédiaires réactionnels organiques en phase gazeuse, (iii) de CO et (iv) de CO₂, à des concentrations de l'ordre de la ppb. Afin de tester différentes conditions de traitement, la concentration initiale du toluène a été variée de 50 à 800 ppb et l'influence de la vapeur d'eau a été étudiée. Notre approche a également permis d'établir un bilan carbone basé sur les espèces identifiées et quantifiées en phase gazeuse.

Les résultats ont montré que la dégradation totale du toluène est réalisable à des concentrations de l'ordre de la ppb. Elle obéit à une cinétique de premier ordre apparent sur la gamme de concentration étudiée. L'humidité relative n'a que peu d'effet sur la disparition du composé.

Le suivi temporel des intermédiaires réactionnels présents en phase gazeuse a permis de confirmer le mécanisme réactionnel présenté lors d'études précédentes. Ce mécanisme consiste, premièrement, en la formation d'intermédiaires aromatiques, puis, dans un second temps, d'intermédiaires aliphatiques, de plus en plus légers. D'autre part, cette étude cinétique en réacteur statique a montré que les derniers intermédiaires aliphatiques à se former, en particulier l'acétone, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, sont encore présents en phase gazeuse même après l'élimination totale du toluène de la phase gazeuse, après 14 h d'irradiation. Ces intermédiaires ne peuvent provenir que de la dégradation d'intermédiaires réactionnels adsorbés sur le photocatalyseur. Avec une concentration initiale en toluène élevée, l'émission des intermédiaires aliphatiques légers se rallonge dans le temps ; ce qui indiquerait que la variété des intermédiaires réactionnels adsorbés dont ils sont issus évolue avec la

concentration initiale en toluène. La formation de composés polyaromatiques, très lents à se dégrader, serait ainsi favorisée à haute concentration.

L'étude de l'influence de l'humidité sur la formation des intermédiaires réactionnels a montré que la présence d'une humidité relative de 50 % entraîne une hausse significative de leurs concentrations dans la phase gazeuse. Cela pourrait être dû à une compétition d'adsorption entre l'eau et les intermédiaires réactionnels ou/et à une différence de minéralisation du toluène. Cette deuxième hypothèse a été confirmée. En effet, la présence d'une humidité relative de 50 % a permis d'augmenter la quantité de CO₂ produite de 60 %. La vapeur d'eau serait donc indispensable pour maximiser la minéralisation et ainsi éliminer un maximum d'intermédiaires réactionnels.

La contribution des intermédiaires réactionnels présents en phase gazeuse dans le bilan carbone est limitée (moins de 1,5 %), mais reste constante durant toute la durée de la réaction d'oxydation. De plus, la formation de CO₂ et de CO continue plusieurs heures après la disparition totale du toluène de la phase gazeuse. Ces observations suggèrent que la plupart des intermédiaires réactionnels n'ont pas été identifiés. Cela appuie l'hypothèse de la présence d'intermédiaires réactionnels adsorbés sur le photocatalyseur, qui participeraient à l'émission des intermédiaires réactionnels légers dans la phase gazeuse.

Nous allons maintenant étudier la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique multi-pass et comparer les résultats obtenus dans les deux réacteurs.

III.C Dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique

III.C.1 Etude de l'élimination du toluène en réacteur dynamique

III.C.1.a Etude des profils de disparition du toluène en réacteur dynamique

La dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique multi-pass a été réalisée à deux reprises dans le pilote présenté dans le chapitre II. Pour ces essais, une seule gamme de conditions initiales a été testée : concentrations initiales en toluène de 793 et 668 ppb, humidité relative de 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm), débit de circulation dans la boucle de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et irradiation de $0,6 \pm 0,1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les profils temporels de la concentration du toluène lors de ces expériences sont représentés sur la Figure 16. Ces profils temporels sont relativement similaires ; nous considérons donc que l'expérience est répétable et nous avons choisi de baser notre étude sur les résultats du 1^{er} essai.

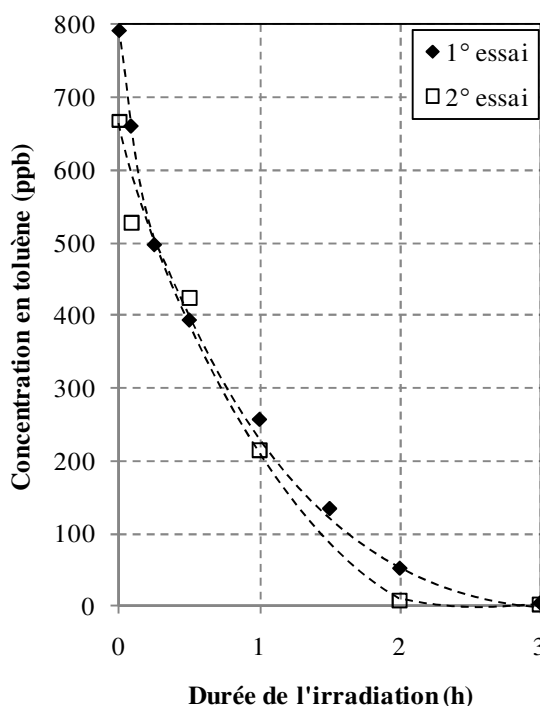


Figure 16 - Evolution temporelle de la concentration en toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique - $C_0^{\text{tol}} = 793$ et 668 ppb ; $HR = 50\%$ ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

D'après la Figure 16, la dégradation du toluène est complète et suit une tendance exponentielle décroissante, comme en réacteur statique. Le débit d'air imposé dans le réacteur dynamique et absent dans le réacteur statique, n'a donc pas d'effet sur la capacité du toluène à se dégrader et sur son profil de disparition. Le changement de réacteur a eu cependant un effet

sur la vitesse de dégradation du toluène car la dégradation totale du toluène en réacteur dynamique est réalisée en 3 h d'irradiation alors qu'en réacteur statique, pour la même concentration initiale en toluène, plus de 12 h d'irradiation étaient nécessaires pour que le toluène disparaissent totalement. Une étude cinétique permettra de calculer la différence entre les vitesses de dégradation obtenues dans les deux réacteurs.

III.C.1.b Etude cinétique de la disparition du toluène en réacteur dynamique

Afin de déterminer l'ordre global et la constante de vitesse apparente de la dégradation du toluène comme dans la partie III.B.1.c p. 116 sur le réacteur statique, l'évolution de $\ln(d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln([Tol])$ a été tracée pour le premier essai. Elle est représentée sur la Figure 17 et présente une tendance linéaire, avec un coefficient de corrélation de 0,93. Le coefficient directeur de la droite, égal à l'ordre global de la réaction n , est de 1,02. La réaction est donc de premier ordre apparent, comme en réacteur statique. Le phénomène de saturation des sites actifs, observé à plus fortes concentrations et avec une alimentation continue en toluène, lors de plusieurs précédentes études [6, 11], n'a donc de nouveau pas lieu. Il n'est cependant pas exclu qu'avec un traitement continu du toluène, c'est-à-dire avec un réacteur single-pass, même à des concentrations faibles, ce phénomène n'apparaisse.

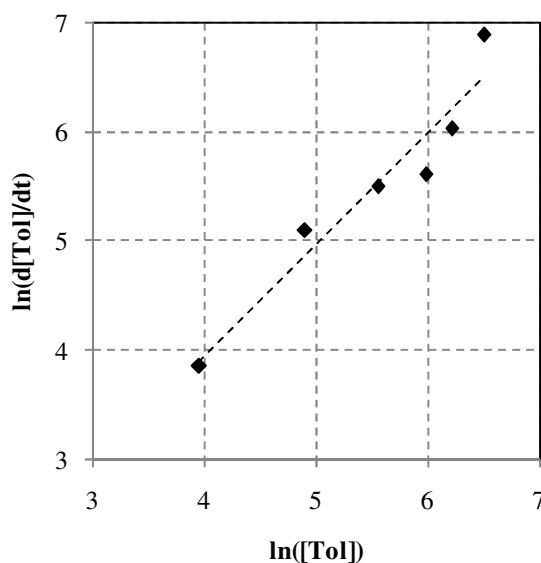


Figure 17 - Evolution de $\ln(d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln([Tol])$ en condition dynamique - $C_0^{tol} = 793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ Nm³.h⁻¹ ; $I = 0,5-0,7$ mW.cm⁻²

En posant $n = 1$ comme ce qui a été réalisé pour le réacteur statique et en traçant $\ln([Tol]_0/[Tol])$ en fonction de la durée de l'irradiation (Figure 18), la constante de vitesse apparente k_{app} a été estimée à $1,2 \pm 0,2$ h⁻¹. Cette valeur est peu précise, étant donné que le nombre de points utilisés pour tracer la droite est faible. Cependant, elle est quatre fois supérieure à celles obtenues en réacteur statique, $0,29 \pm 0,05$ h⁻¹ en air sec (RH = 0 %) et $0,31$

$\pm 0,09 \text{ h}^{-1}$ en air humide (RH = 50 %). Ce constat est cohérent avec les durées d'irradiation nécessaires à la dégradation totale du toluène, qui étaient également quatre fois supérieures en réacteur statique par rapport au réacteur dynamique.

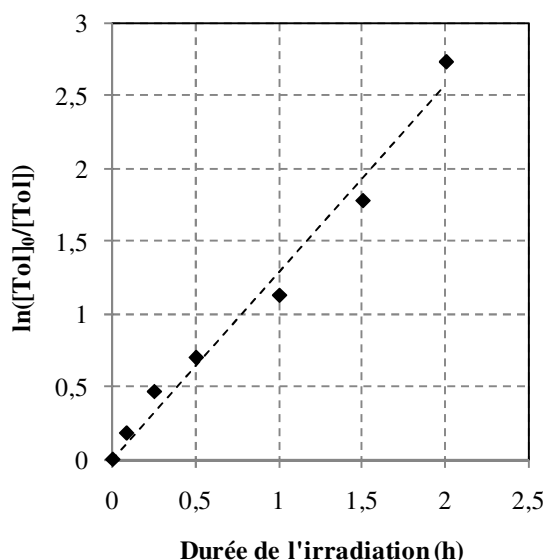


Figure 18 - Evolution de $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique – $C_0^{tol} = 793 \text{ ppb}$; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Cette différence de vitesse de dégradation peut provenir de différences de caractéristiques entre les deux réacteurs. La différence de puissances UV reçues par les photocatalyseurs ne peut pas expliquer la différence entre les vitesses car la puissance UV dans le réacteur statique est environ 10 fois supérieure à celle dans le réacteur dynamique, 5-10 contre $0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. La différence de vitesse de dégradation du toluène entre les deux réacteurs ne peut donc provenir que d'autres différences entre les deux réacteurs. Les trois principales différences qui pourraient expliquer le phénomène sont les suivantes :

- (i) La masse de TiO_2 dans le réacteur dynamique est supérieure à celle dans le réacteur statique, 680 mg contre 100 mg, c'est-à-dire 1,51 mg par litre du réacteur dynamique contre 0,83 mg par litre du réacteur statique. Herrmann montre que la vitesse de dégradation est proportionnelle à la masse de TiO_2 , à volume de réacteur constant, et qu'au-delà d'une masse critique, elle tend vers une asymptote [26]. En considérant que nous sommes en dessous de la masse critique et donc que la vitesse est proportionnelle à la masse de TiO_2 , la vitesse serait de deux à sept fois plus rapide en réacteur dynamique. Or la vitesse observée en réacteur dynamique est plus de quatre fois plus élevée que celle en réacteur statique ; cette hypothèse est donc plausible.
- (ii) Le photocatalyseur utilisé en réacteur dynamique, à la différence de celui utilisé en réacteur statique, ne comprend pas que du TiO_2 . En effet, le TiO_2 est déposé sur un support d'un mélange de cellulose, de polyester et de polyamide et il est mélangé à du SiO_2 . Yoneyama et Torimoto, entre autres, montrent que la conjugaison d'un matériau adsorbant tel que SiO_2 au TiO_2 , peu adsorbant lui, permet d'augmenter la vitesse d'élimination des COV, en l'occurrence du propanal [27, 28]. Dans notre réacteur

dynamique, la présence de SiO_2 est donc une cause possible de l'augmentation de la vitesse de dégradation du toluène par rapport au réacteur statique.

- (iii) En réacteur dynamique, durant les 3 h d'irradiation nécessaires à la dégradation totale du toluène, l'air est passé 222 fois sur le filtre photocatalytique. Le transfert du toluène vers les sites actifs (transfert externe) se fait donc par convection du fait de l'écoulement d'air dans le réacteur, et est plus rapide que le transfert par diffusion externe comme dans le cas du réacteur statique. Le transfert serait alors une étape limitante de la dégradation photocatalytique.

III.C.2 Etude des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique

III.C.2.a Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique

Cinq intermédiaires réactionnels ont été identifiés durant la dégradation photocatalytique de 793 ppb de toluène en réacteur dynamique et en présence de 50 % d'humidité ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm). Il s'agit du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du benzaldéhyde, du benzène et du méthanol. D'après le mécanisme réactionnel décrit en réacteur statique, le benzaldéhyde et le benzène sont des intermédiaires primaires tandis que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le méthanol des intermédiaires secondaires. Ces cinq intermédiaires représentent donc l'ensemble de la chaîne réactionnelle de l'oxydation photocatalytique du toluène.

Cependant, la diversité des intermédiaires réactionnels retrouvés en réacteur dynamique n'est pas exactement la même qu'en réacteur statique. Tout d'abord, le méthanol n'a pas été détecté en réacteur statique mais une co-élution chromatographique ne nous permettait pas de déterminer s'il se formait ou pas. Les quatre autres intermédiaires ont été détectés en réacteur statique et faisaient partie des intermédiaires majoritaires. Il est donc logique que ceux-ci soient retrouvés dans le réacteur dynamique. Néanmoins, en réacteur statique, le nombre d'intermédiaires détectés en phase gazeuse était de 16. Le nombre d'intermédiaires détectés en phase gazeuse a donc été réduit dans le réacteur dynamique. Les intermédiaires non détectés en réacteur dynamique étaient ceux qui étaient les moins concentrés dans la phase gazeuse. Or les limites de détection de la méthode analytique GC/MS/FID en réacteur dynamique sont en moyenne dix fois supérieures à celles de la méthode utilisée pour le réacteur statique. La diminution du nombre d'intermédiaires détectés en phase gazeuse est donc probablement liée aux méthodes d'analyse et non à l'efficacité des réacteurs.

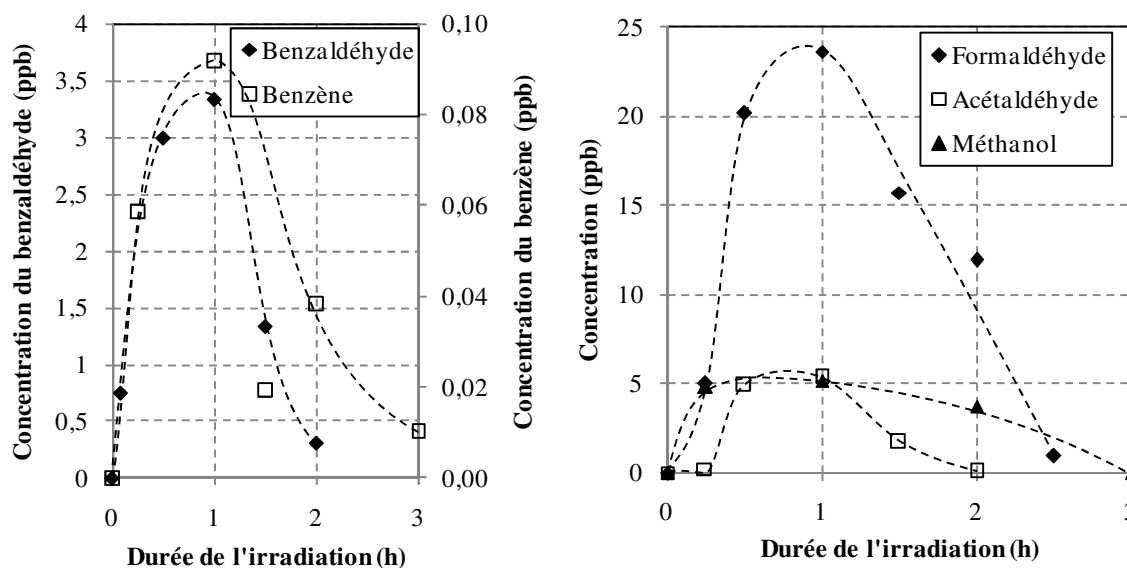


Figure 19 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique - $C_0^{\text{tol}} = 793 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13 \text{ 000 ppm}$) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Les profils de formation des cinq intermédiaires quantifiés sont représentés sur la Figure 19. Les cinq intermédiaires ont des profils semblables et typiques, en trois phases : (i) formation, (ii) maximum et (iii) disparition. Aucune différence notable entre les intermédiaires primaires et les intermédiaires secondaires n'est observée. En effet, leurs maximums se situent tous environ 1 h après le début de l'irradiation et leurs disparitions totales après 2 à 3 h d'irradiation ; l'élimination totale des intermédiaires réactionnels est donc réalisée en même temps que la disparition totale du toluène. Ceci est différent des résultats obtenus en réacteur statique pour lequel les différences de profils entre les intermédiaires étaient beaucoup plus marquées.

III.C.2.b Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels du toluène en réacteur dynamique et en réacteur statique

Afin de représenter la différence des profils de formation des intermédiaires entre réacteur statique et réacteur dynamique, une unité de temps adimensionnée a été utilisée : la durée de l'irradiation adimensionnée. La durée de l'irradiation adimensionnée est définie comme le rapport entre la durée d'irradiation et la durée d'irradiation permettant la dégradation totale du toluène. L'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée est représentée sur la Figure 20, pour les deux réacteurs et pour des concentrations initiales en toluène d'environ 50 et 800 ppb. La Figure 21 représente, quant à elle, l'évolution des concentrations du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde dans les deux réacteurs en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée. En réacteur statique, les maximums des intermédiaires primaires interviennent bien avant les maximums des intermédiaires secondaires, ce qui n'est pas le cas en réacteur dynamique. Ceci se traduit en réacteur dynamique par un retard du maximum des

intermédiaires primaires mais également par une disparition plus rapide des intermédiaires secondaires. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en réacteur statique, en fin d'expérience, les intermédiaires secondaires semblaient se former par la dégradation d'intermédiaires adsorbés sur le photocatalyseur. La disparition rapide des intermédiaires secondaires en réacteur dynamique indiquerait donc que :

- (i) soit les intermédiaires adsorbés sont plus rapidement dégradés ;
- (ii) soit la quantité d'intermédiaires adsorbés sur le photocatalyseur est plus faible, du fait d'une efficacité plus grande du photocatalyseur comme nous l'évoquions précédemment pour la dégradation du toluène : plus grande masse de TiO_2 et présence de SiO_2 .

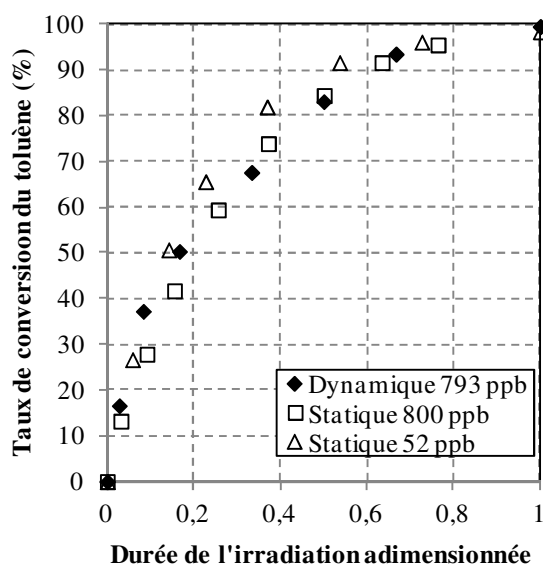


Figure 20 - Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique et en réacteur dynamique - $C_0^{\text{tol}} = 50\text{-}800$ ppb : HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm)

De plus, les quantités maximales d'intermédiaires émises en phase gazeuse sont relativement proches en réacteur statique et en réacteur dynamique. A l'échelle de la ppb, le type de réacteur n'a donc pas d'influence sur les quantités d'intermédiaires émises en phase gazeuse, mais uniquement sur leurs vitesses de disparition.

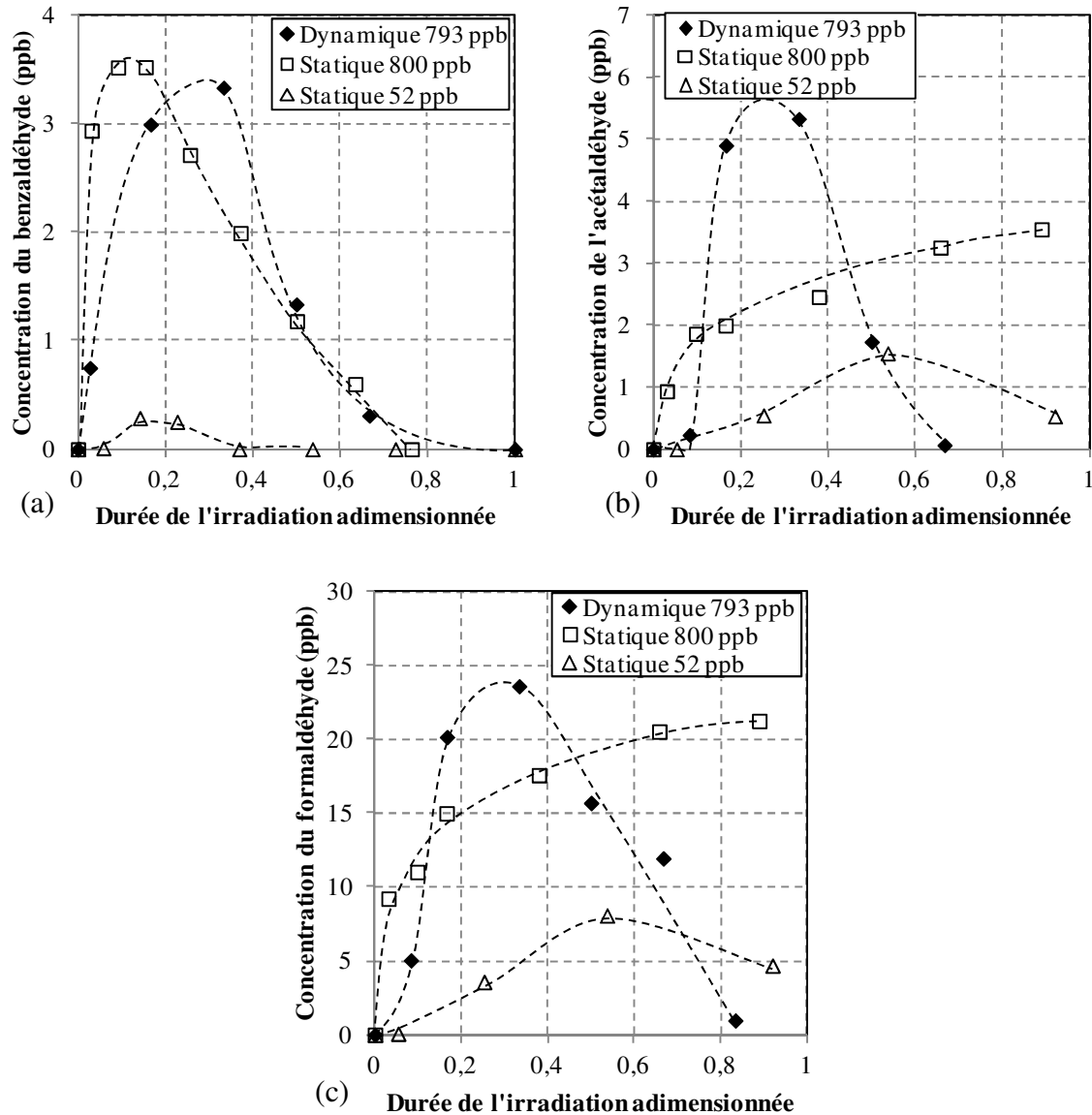


Figure 21 – Evolution de la concentration du benzaldéhyde (a), de l'acétaldéhyde (b) et du formaldéhyde (c) en fonction de la durée d'irradiation adimensionnée au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique et en réacteur dynamique - $C_0^{\text{tol}} = 50\text{-}800$ ppb : HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm)

III.C.3 Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique

L'étude de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique multi-pass a été réalisée avec une concentration initiale d'environ 800 ppb, une humidité relative de 50 %, un débit de $28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et une intensité UV de $0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dans ces conditions, comme en réacteur statique ($C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb : HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 0 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 7\text{-}11 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), la dégradation est totale et elle est caractérisée par un profil exponentiel décroissant. Elle est néanmoins plus rapide qu'en réacteur statique, ce qui indique

que des différences d'efficacité existent entre les réacteurs. Des facteurs tels que la quantité de TiO_2 , la composition du photocatalyseur, le mode de transfert sur le média pourraient entrer en compte dans cette différence d'efficacité entre les réacteurs.

Durant la dégradation des 800 ppb de toluène, cinq intermédiaires réactionnels ont été détectés dans la phase gazeuse. Ces intermédiaires ont pour la majorité déjà été identifiés en réacteur statique, indiquant que le mécanisme réactionnel est le même dans les deux réacteurs. De plus, les quantités formées sont équivalentes à celles retrouvées dans le réacteur statique. Le suivi des concentrations des intermédiaires tout au long de l'expérience a cependant montré que les intermédiaires les plus concentrés, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, disparaissaient relativement rapidement par rapport à ce qui a été observé en réacteur statique. Le réacteur dynamique a donc montré une meilleure efficacité d'élimination du toluène mais également des intermédiaires réactionnels.

III.D Conclusion sur la dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb

Ce chapitre a présenté l'étude de la dégradation photocatalytique du toluène à l'échelle de la ppb dans deux réacteurs différents. Les résultats sont les suivants :

- (i) Dans les deux réacteurs, la dégradation du toluène est totale. L'efficacité du traitement photocatalytique du toluène est donc démontrée à l'échelle de la ppb. La différence principale entre les deux réacteurs est que le traitement est plus rapide en réacteur dynamique qu'en réacteur statique. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cela : la différence de masse de TiO_2 , la différence de composition des photocatalyseurs et le mode de transfert du toluène sur le photocatalyseur.
- (ii) L'étude en réacteur statique a montré qu'à l'échelle de la ppb, la vitesse de dégradation du toluène est indépendante de l'humidité relative. En revanche, elle diminue légèrement lorsque la concentration initiale du toluène est supérieure à 100 ppb. La réaction d'oxydation photocatalytique du toluène est cependant de premier ordre apparent, en air sec comme en air humide. Cela a également été constaté en réacteur dynamique. Les sites actifs de TiO_2 ne sont par conséquent pas saturés, dans nos conditions d'étude.
- (iii) En réacteur statique, 16 intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés en phase gazeuse. Deux types d'intermédiaires ont pu être dégagés, les intermédiaires primaires aromatiques et les intermédiaires secondaires aliphatiques. Leurs profils temporels ont permis de reconstruire le mécanisme réactionnel de la dégradation du toluène, déjà étudié à plusieurs reprises par d'autres équipes de recherche. De plus, il s'avère que les intermédiaires secondaires sont non seulement les plus concentrés mais ceux qui sont le plus lentement éliminés de la phase gazeuse. Nous citerons notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.
- (iv) L'étude en réacteur statique a permis de montrer que la concentration des intermédiaires réactionnels primaires est proportionnelle à la concentration initiale en

toluène. Au contraire, celle des intermédiaires secondaires ne l'est pas mais cela s'explique par le fait que les profils de formation s'allongent sur la durée lorsque la concentration initiale en toluène augmente. Les intermédiaires réactionnels adsorbés sont certainement à l'origine de ce phénomène : leur formation serait favorisée lorsque la concentration initiale en toluène augmente.

- (v) La vapeur d'eau permet d'augmenter le taux de minéralisation du toluène en CO et en CO₂. Cependant, cela a pour effet d'augmenter les concentrations d'intermédiaires en phase gazeuse, étant donné que la réaction d'oxydation du toluène est plus avancée. A l'échelle de la ppb, la vapeur d'eau serait donc nécessaire pour éliminer au maximum les intermédiaires réactionnels. Cela serait d'autant plus important que ces intermédiaires non dégradés en air sec sont, selon toute vraisemblance, adsorbés et sont donc des sources potentielles d'une désactivation du photocatalyseur.
- (vi) En réacteur dynamique multi-pass, cinq intermédiaires réactionnels ont été identifiés et quantifiés en phase gazeuse. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, les principaux intermédiaires détectés en réacteur statique, sont parmi eux. Leurs concentrations sont similaires dans les deux réacteurs. Cependant, leurs profils montrent qu'ils sont plus rapidement éliminés qu'en réacteur statique. Ceci suggère que les intermédiaires adsorbés sont moins nombreux en réacteur dynamique, empêchant la formation d'intermédiaires réactionnels sur une trop longue durée. Pour ce premier composé modèle étudié, le réacteur dynamique est donc favorable à l'élimination des sous-produits.

Pour conclure, le toluène est une source potentielle de nombreux sous-produits, et en particulier de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, des composés toxiques, classés « hautement prioritaires » par l'OQAI (cf. partie I.A). Cependant, la génération dans la phase gazeuse de tels composés dépend de plusieurs paramètres. L'augmentation de la durée de l'irradiation favorise grandement leur élimination ; l'humidité de l'air favorise leur formation mais permet de nettoyer le photocatalyseur en augmentant le taux de minéralisation ; l'augmentation de la concentration initiale rallonge la durée de leur élimination et favorise la formation d'intermédiaires potentiellement désactivateurs du photocatalyseur ; enfin, la modification de la configuration du réacteur photocatalytique peut favoriser leur élimination.

Au regard de cette étude sur la dégradation photocatalytique du toluène, il serait important de se pencher sur la nature et le comportement des intermédiaires réactionnels adsorbés. En effet, ceux-ci semblent constituer la majeure partie des intermédiaires réactionnels, d'après le bilan carbone réalisé en statique. De plus, ils pourraient être une source importante des intermédiaires détectés dans la phase gazeuse, même après la dégradation totale du toluène. Cela permettrait également de déterminer si certains de ces intermédiaires adsorbés sont capables de s'accumuler sur le photocatalyseur, ce qui indiquerait la possibilité d'une désactivation, même à faible concentration. L'analyse de ces intermédiaires adsorbés nécessiterait néanmoins un développement analytique. En effet, pour les analyser, il faudrait désorber le photocatalyseur puis analyser le produit de la désorption. D'autre part, CO et CO₂ n'ont pas pu être analysés en réacteur dynamique. Leur analyse permettrait de déterminer l'effet du réacteur sur la minéralisation du toluène.

L'étude de la dégradation photocatalytique des autres COV modèles permettra d'affiner ces conclusions.

Figures du chapitre III

Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	115
Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	116
Figure 3 - Evolution de $\ln (d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln ([Tol])$ au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	117
Figure 4 - Evolution de $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	119
Figure 5 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en toluène $[Tol]_0$ au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{Tol} = 50-800$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10$ mW.cm ⁻²	120
Figure 6 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels durant la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{tol} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	122
Figure 7 - Evolution temporelle des concentrations en benzaldéhyde (a) et en o-crésol (b) au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{tol} = 52-800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	125
Figure 8 - Evolution de la concentration maximale en benzaldéhyde (a) et en o-crésol (b) en fonction de la concentration initiale en toluène en réacteur statique – $C_0^{tol} = 52-800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	126
Figure 9 - Evolution temporelle des concentrations en formaldéhyde (a) et en acétaldéhyde (b) au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{tol} = 50-800$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	127
Figure 10 - Evolution temporelle des concentrations en crésols (a), en benzaldéhyde (b), en butanal (c), en 2-butanone (d), en acétone (e) et en formaldéhyde (f) lors de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – $C_0^{tol} = 52-800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	128
Figure 11- Evolution temporelle de la concentration en CO ₂ lors de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{tol} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	130
Figure 12 – Evolution temporelle de la vitesse de formation de CO ₂ au cours de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{tol} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	132
Figure 13 - Evolution temporelle de la concentration en CO lors de l'oxydation photocatalytique du toluène en réacteur statique– $C_0^{tol} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	133

Figure 14 - Contributions du toluène, de CO, de CO ₂ et des intermédiaires réactionnels identifiés et non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes– C ₀ ^{tol} = 800 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm ⁻²	134
Figure 15 - Contributions des intermédiaires réactionnels gazeux identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, pour plusieurs durées d'irradiation différentes– C ₀ ^{tol} = 800 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm ⁻²	135
Figure 16 - Evolution temporelle de la concentration en toluène au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique - C ₀ ^{tol} = 793 et 668 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; Q = 28,8 Nm ³ .h ⁻¹ ; I = 0,5-0,7 mW.cm ⁻²	138
Figure 17 - Evolution de $\ln (d[Tol]/dt)$ en fonction de $\ln ([Tol])$ en condition dynamique - C ₀ ^{tol} = 793 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; Q = 28,8 Nm ³ .h ⁻¹ ; I = 0,5-0,7 mW.cm ⁻²	139
Figure 18 - Evolution de $\ln ([Tol]_0/[Tol])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique – C ₀ ^{tol} = 793 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; Q = 28,8 Nm ³ .h ⁻¹ ; I = 0,5-0,7 mW.cm ⁻²	140
Figure 19 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur dynamique - C ₀ ^{tol} = 793 ppb : HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; Q = 28,8 Nm ³ .h ⁻¹ ; I = 0,5-0,7 mW.cm ⁻²	142
Figure 20 - Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique et en réacteur dynamique - C ₀ ^{tol} = 50-800 ppb : HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm).....	143
Figure 21 – Evolution de la concentration du benzaldéhyde (a), de l'acétaldéhyde (b) et du formaldéhyde (c) en fonction de la durée d'irradiation adimensionnée au cours de la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique et en réacteur dynamique - C ₀ ^{tol} = 50-800 ppb : HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm).....	144

Tableaux du chapitre III

Tableau 1 – Pseudo-ordres n et constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique – C ₀ ^{Tol} = 50-800 ppb ; HR = 0 ou 50 % ([H ₂ O] = 10 ou 13000 ppm) ; I = 7-10 mW.cm ⁻²	118
Tableau 2 - Constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du toluène en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – C ₀ ^{Tol} = 50-800 ppb ; HR = 0 ou 50 % ([H ₂ O] = 10 ou 13000 ppm) ; I = 7-10 mW.cm ⁻²	120
Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés dans la phase gazeuse au cours de la dégradation du toluène en réacteur statique et durée d'irradiation correspondant à leurs concentrations maximales – C ₀ ^{tol} = 800 ppb ; HR = 50 % ([H ₂ O] = 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm ⁻²	121

Références du chapitre III

1. Demeestere, K., et al., *Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(11): p. 2255.
2. Obee, T.N. and R.T. Brown, *TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene*. Environmental Science & Technology, 1995. **29**(5): p. 1223.
3. Mills, A. and S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. **108**(1): p. 1-35.
4. Xie, C., et al., *Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **217**(1-2): p. 193.
5. Irokawa, Y., et al., *Photodegradation of toluene over TiO₂-N under visible light irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(9): p. 1116.
6. Kim, S.B. and S.C. Hong, *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **35**(4): p. 305.
7. Li Puma, G., et al., *Kinetics rate model of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air over TiO₂ thin films*. Separation and Purification Technology, 2009. **67**(2): p. 226-232.
8. D'Hennezel, O., P. Pichat, and D.F. Ollis, *Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998. **118**(3): p. 197.
9. Strini, A., S. Cassese, and L. Schiavi, *Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(1-2): p. 90.
10. Sleiman, M., et al., *Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **86**(3-4): p. 159.
11. Jeong, J., et al., *Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005. **169**(3): p. 279-287.
12. Mo, J., et al., *Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(3-4): p. 570.
13. Quici, N., et al., *Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254 + 185 nm UV irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **95**(3-4): p. 312.
14. Einaga, H., S. Futamura, and T. Ibusuki, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **38**(3): p. 215.
15. Guo, T., et al., *Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **79**(2): p. 171.

16. Arsac, F., *Dégradation photocatalytique de composés organiques volatils: étude de l'interface gaz-solide et de la phase gazeuse*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2006.
17. Marci, G., et al., *Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **160**(1-2): p. 105.
18. Blount, M.C. and J.L. Falconer, *Steady-state surface species during toluene photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 39.
19. Frankcombe, T.J. and S.C. Smith, *OH-Initiated Oxidation of Toluene. 2. Master Equation Simulation of Toluene Oxide Isomerization*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(19): p. 3691.
20. Fu, X., W.A. Zeltner, and M.A. Anderson, *The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1995. **6**(3): p. 209.
21. Alberici, R.M. and W.F. Jardim, *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14**(1-2): p. 55.
22. Xu, Q., et al., *Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO₂ by optimizing anatase-rutile phase structure*. Journal of Catalysis, 2011. **278**(2): p. 329.
23. Wu, G., et al., *Suppressing CO formation by anion adsorption and Pt deposition on TiO₂ in H₂ production from photocatalytic reforming of methanol*. Journal of Catalysis, 2008. **253**(1): p. 225.
24. Wu, G., et al., *H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(4): p. 1243.
25. Rosseler, O., *Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
26. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems*. Catalysis Today, 1995. **24**(1-2): p. 157-164.
27. Yoneyama, H. and T. Torimoto, *Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations*. Catalysis Today, 2000. **58**(2-3): p. 133.
28. Mo, J., et al., *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(14): p. 2229-2246.



Chapitre IV

Dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb

Table des matières

IV.A	Introduction.....	155
IV.B	Dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique.....	156
IV.B.1	Etude de l'élimination du décane en réacteur statique	156
IV.B.1.a	Etude des profils de disparition du décane en réacteur statique	156
IV.B.1.b	Etude cinétique de la disparition du décane en réacteur statique	158
IV.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique	161
IV.B.2.a	Profils temporels des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique....	161
IV.B.2.b	Détermination d'un mécanisme réactionnel pour l'oxydation photocatalytique du décane.....	163
IV.B.3	Influence de la concentration initiale en décane sur les intermédiaires réactionnels sous air humide et en réacteur statique	169
IV.B.4	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du décane en réacteur statique	170
IV.B.5	Etude de la minéralisation de 800 ppb de décane en réacteur statique.....	173
IV.B.5.a	Etude des profils de formation de CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique	173
IV.B.5.b	Vitesse de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique.....	174
IV.B.5.c	Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique.....	175
IV.B.6	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en air humide et en réacteur statique	177
IV.B.7	Conclusion.....	180
IV.C	Dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique.....	181
IV.C.1	Etude de l'élimination du décane en réacteur dynamique	181
IV.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du décane en réacteur dynamique.....	183
IV.C.2.a	Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en réacteur dynamique ...	183
IV.C.2.b	Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels entre réacteur statique et réacteur dynamique	186
IV.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique.....	188
IV.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb	189

IV.A Introduction

Le second composé étudié au cours de ce travail de thèse est le décane. Il fait partie de la famille des alcanes linéaires qui est une famille de COV fréquemment présente dans l'air intérieur [1]. Quelques études traitent de la dégradation photocatalytique des alcanes mais à des concentrations élevées, supérieures à la ppm. La dégradation du décane n'a été que peu étudiée (cf chapitre I). L'objectif pour ce second composé est d'étudier sa dégradation photocatalytique à l'échelle de la ppb. Cela inclut le suivi de la concentration du décane, de celles des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse et de celles de CO et de CO₂. Un mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du décane sera proposé. En réacteur statique, l'influence de la concentration initiale et de l'humidité relative sera étudiée. En réalisant des expériences similaires en réacteur dynamique, nous obtiendrons des résultats complémentaires qui seront utilisés pour comparer la dégradation photocatalytique du décane dans deux réacteurs différents. Le réacteur dynamique permettra également d'étudier l'influence du débit d'air sur la dégradation du décane à l'échelle de la ppb.

Ce chapitre se divise en une première partie consacrée à l'étude en réacteur statique et une seconde partie à l'étude en réacteur dynamique. Dans la première partie du chapitre, dans un premier temps, la disparition du décane en réacteur statique et l'influence de l'humidité relative et de la concentration initiale du décane sur cette disparition seront abordées. Pour cette première partie, les concentrations en décane ont été variées de 34 à 810 ppb et l'humidité relative a été fixée à 0 % ([H₂O] = 10 ppm) et 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm). Puis, nous présenterons les profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse, sous air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) car il s'agit du cas qui se rapproche le plus de la réalité. Un mécanisme réactionnel en sera déduit. Les effets de l'humidité relative et de la concentration initiale en décane sur la formation des intermédiaires réactionnels seront ensuite présentés et discutés. Enfin, les mesures de CO et CO₂ produits par la réaction seront présentées puis utilisées afin d'établir un bilan carbone de l'oxydation photocatalytique du décane en réacteur statique à l'échelle de la ppb. Ce point clôturera la première partie du chapitre.

La seconde partie de ce chapitre, consacrée à l'étude en réacteur dynamique, présentera également le profil de disparition du décane et les profils de formation des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse, mais, contrairement à l'étude en réacteur statique, avec (i) une seule concentration initiale en décane de 800 ppb, une concentration relativement élevée choisie afin d'augmenter les quantités d'intermédiaires réactionnels formées, et (ii) une seule humidité relative de 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm), afin de se placer dans des conditions les plus proches de la réalité. Dans cette partie, les résultats en réacteur dynamique seront comparés à ceux obtenus en réacteur statique afin de conclure sur l'influence de la configuration du réacteur sur la dégradation du décane et sur la formation des intermédiaires réactionnels.

IV.B **Dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique**

IV.B.1 **Etude de l'élimination du décane en réacteur statique**

IV.B.1.a **Etude des profils de disparition du décane en réacteur statique**

Afin d'étudier la cinétique de dégradation du décane, plusieurs expériences de photocatalyse ont été réalisées avec 5 concentrations initiales en décane différentes en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm). Durant ces expériences, la concentration en décane a été suivie pendant 5 à 25 h. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 1 pour les dégradations réalisées en air sec (a) et en air humide (b). Quelle que soit la concentration initiale et l'humidité relative, le profil de disparition du décane est toujours de type exponentiel décroissant. Aucune étude antérieure ne rapporte le profil de dégradation photocatalytique du décane en réacteur fermé. Les résultats ne peuvent donc être comparés à aucun résultat antérieur propre à ce composé. Cependant, le profil obtenu pour le décane est similaire à celui rapporté pour l'heptane par Shang et al [2]. Il est donc supposable que les étapes d'initiation de la dégradation de l'heptane et du décane soient semblables. Nous pourrions le vérifier par l'analyse des intermédiaires réactionnels formés.

Pour chaque point expérimental des profils de disparition du décane, un taux de conversion du décane a été calculé. L'évolution temporelle du taux de conversion pour toutes les expériences est tracée sur la Figure 2. Ces données montrent que le décane est dégradable à plus de 99 % sur toute la gamme de concentration étudiée. A des concentrations en décane de l'ordre de la ppb, quelle que soit l'humidité de l'air, les sites actifs du photocatalyseur ne sont donc pas saturés et aucune désactivation du photocatalyseur ne se produit dans ces conditions expérimentales. D'autres auteurs n'observent également pas de diminution de l'activité du photocatalyseur lors de l'oxydation photocatalytique d'autres alcanes tels que l'heptane [2-4] à des concentrations supérieures à la ppm. Quelle que soit la concentration initiale et l'humidité relative, les intermédiaires réactionnels du décane ne semblent donc pas susceptibles de s'accumuler à la surface de TiO_2 et de réduire l'activité de celui-ci. Ce point sera exploré dans la partie IV.B.2.

La Figure 2 montre néanmoins que la durée d'irradiation nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 99 % dépend à la fois de la concentration initiale et de l'humidité. Pour une concentration initiale en décane de 800 ppb, 20 h d'irradiation sont nécessaires, en air sec comme en air humide. En revanche, pour une concentration initiale d'environ 50 ppb, la durée d'irradiation nécessaire diminue à 12 h en air sec et à 4 h en air humide. L'humidité aurait donc un effet positif sur la vitesse de dégradation du décane particulièrement pour de faibles concentrations en décane.

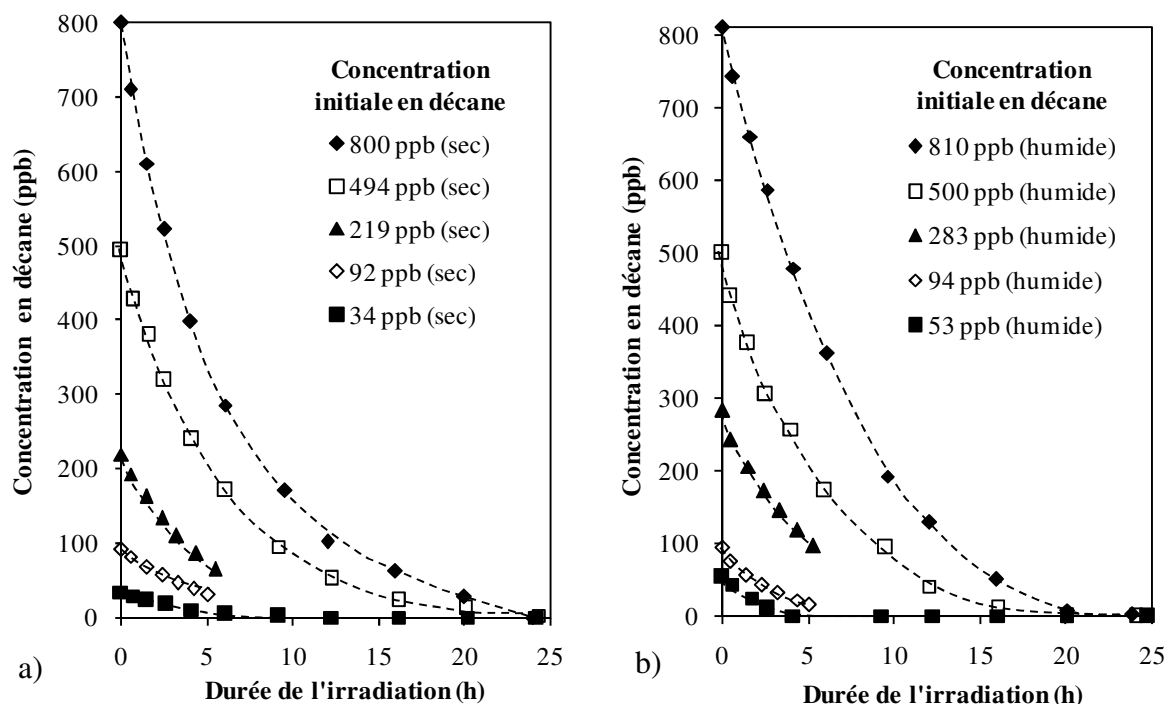


Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ $mW.cm^{-2}$

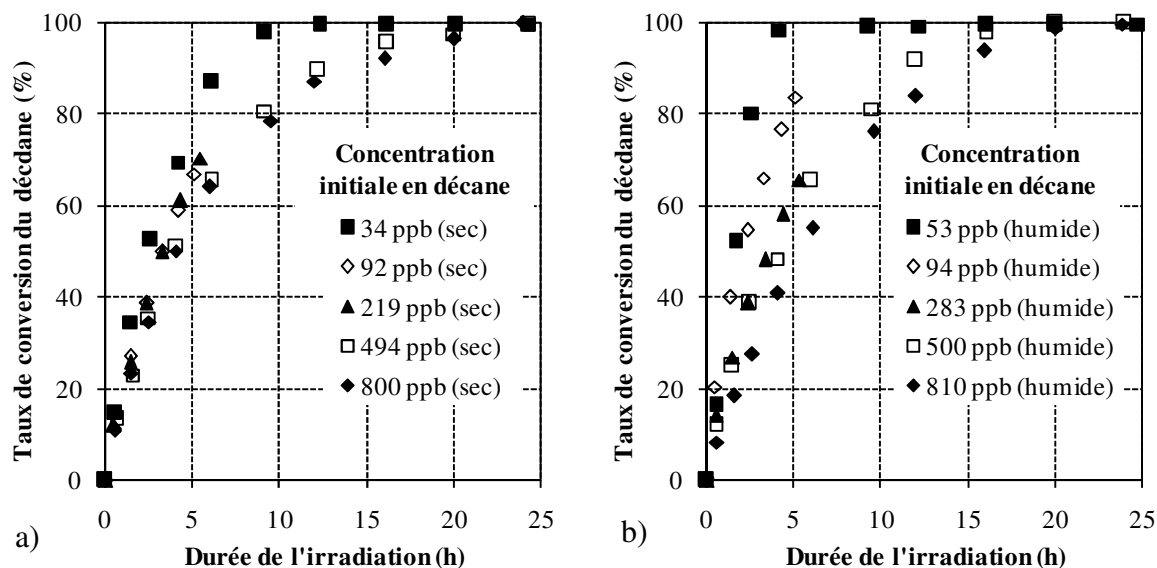


Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ $mW.cm^{-2}$

IV.B.1.b Etude cinétique de la disparition du décane en réacteur statique

De la même façon que pour le toluène (partie III.B.1), il existe une relation théorique entre le logarithme népérien de la concentration en décane $\ln([Dec])$ et le logarithme népérien de la vitesse instantanée de disparition du décane $\ln(d[Dec]/dt)$. Cette relation correspond à l'Équation 1 et permet de déterminer le pseudo-ordre n et la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction de dégradation du décane.

$$\ln\left(\frac{d[Dec]}{dt}\right) = n \cdot \ln([Dec]) + \ln(k_{app}) \quad \text{Équation 1}$$

Afin de calculer les vitesses instantanées de disparition du décane $d[Dec]/dt$, les points des courbes de disparition du décane ont été interpolés selon des équations polynomiales de degrés 2 à 5. Ces équations ont ensuite été dérivées afin de déterminer des équations décrivant l'évolution de la vitesse de disparition du décane en fonction de la durée de l'irradiation. L'évolution entre $\ln([Dec])$ et $\ln(d[Dec]/dt)$ a ainsi pu être tracée pour chaque expérience. Elle est représentée sur la Figure 3. Ces données ont permis de calculer k_{app} et n pour chaque humidité relative et chaque concentration initiale en décane.

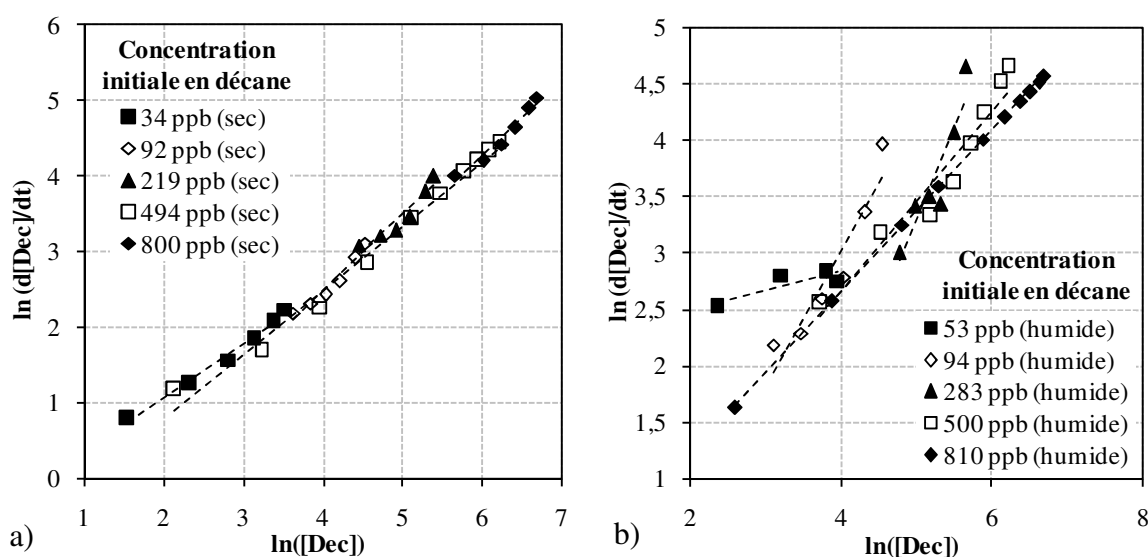


Figure 3 - Evolution de $\ln(d[Dec]/dt)$ en fonction de $\ln([Dec])$ en réacteur statique pour deux conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) - $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

Les coefficients sont regroupés dans le Tableau 1 et accompagnés de leur erreur-type. Ils varient selon la concentration initiale du décane et selon l'humidité relative. En air sec, les pseudo-ordres obtenus sont proches de 1, excepté celui pour une concentration initiale en décane de 34 ppb. En air humide, les pseudo-ordres s'échelonnent de 0,17 à 1,66 et sont donc très dispersés. Cependant, que ce soit en air sec ou en air humide, l'évolution de l'ordre en fonction de la concentration initiale ne suit pas de tendance particulière. Le pseudo-ordre de la

réaction n'est donc pas proportionnel à la concentration initiale. La dispersion des valeurs de n observée pourrait par conséquent provenir d'un manque de points de mesure ou d'un effet des intermédiaires réactionnels formés durant la dégradation du décane.

Air sec			Air humide		
[Déc] ₀ (ppb)	n	k_{app} (ppb ¹⁻ⁿ .h ⁻¹)	[Déc] ₀ (ppb)	n	k_{app} (ppb ¹⁻ⁿ .h ⁻¹)
34	0,72 ± 0,04	0,68 ± 0,09	53	0,17 ± 0,08	8,80 ± 2,68
92	1,02 ± 0,12	0,21 ± 0,13	94	1,20 ± 0,21	0,17 ± 0,21
219	0,95 ± 0,15	0,29 ± 0,33	283	1,66 ± 0,36	0,01 ± 0,04
494	0,85 ± 0,03	0,40 ± 0,08	500	0,81 ± 0,09	0,56 ± 0,35
800	1,01 ± 0,10	0,17 ± 0,16	810	0,717 ± 0,003	0,80 ± 0,02
Moyenne des coefficients ± écart-type	0,91 ± 0,12	0,35 ± 0,21	Moyenne des coefficients ± écart-type	0,91 ± 0,56	2,07 ± 3,78
Coefficient de l'ensemble des points [34-800]	0,84 ± 0,02	0,45 ± 0,04	Coefficient de l'ensemble des points [53-810]	0,64 ± 0,04	1,40 ± 0,34

Tableau 1 – Pseudo-ordres n et constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique – $C_0^{D\acute{e}c} = 34\text{-}810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ([H₂O] = 10 ou 13000 ppm) ; I = 7-10 mW.cm⁻²

Comme indiqué dans le Tableau 1, la moyenne des pseudo-ordres est de 0,91 en air sec comme en air humide. Il est donc probable que la réaction de dégradation photocatalytique du décane est globalement de premier pseudo-ordre. Afin de comparer les constantes de vitesse apparentes comme pour le cas du toluène, le pseudo-ordre de la réaction de dégradation du décane a été considéré comme égal à 1. Les constantes de vitesse apparentes de la dégradation du décane ont été calculées pour chaque humidité relative et pour chaque concentration initiale, en déterminant, comme dans le cas du toluène, les pentes des droites $\ln([Tol]_0/[Tol])=f(t)$ représentés sur la Figure 4.

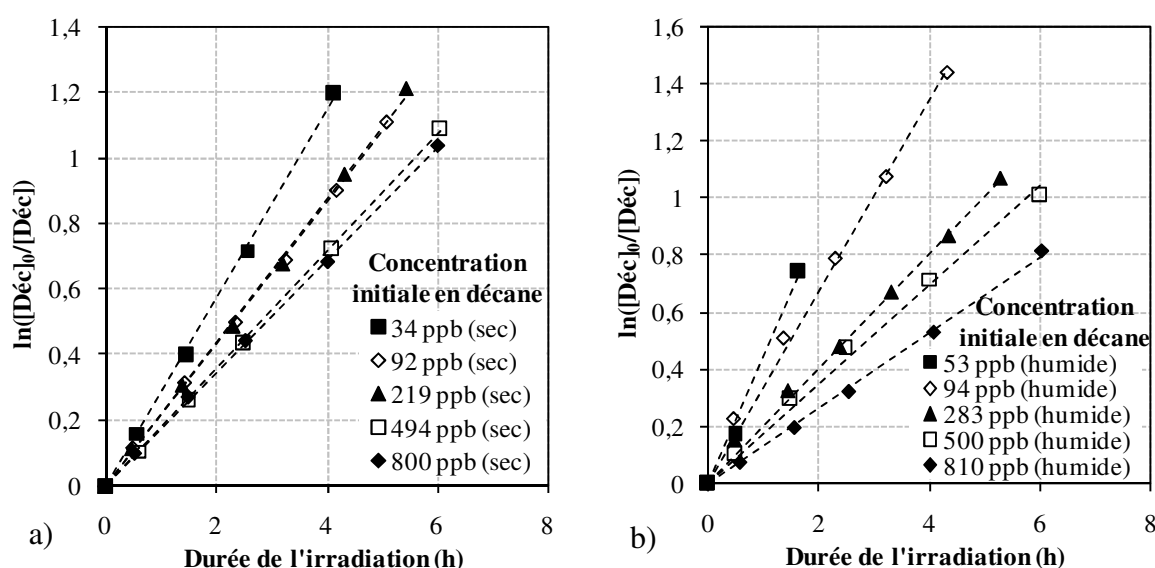


Figure 4 - Evolution de $\ln([D\acute{e}c]_0/[D\acute{e}c])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ([H₂O] = 10 ppm) ; b) en air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) – $C_0^{D\acute{e}c} = 34\text{-}810$ ppb ; I = 7-11 mW.cm⁻²

Le Tableau 2 regroupe les valeurs de k_{app} obtenues pour chaque expérience, accompagnées de leur erreur-type. Elles sont également représentées en fonction de la concentration initiale du décane sur la Figure 5. Les valeurs obtenues s'échelonnent de 0,173 à 0,286 en air sec et de 0,132 à 0,440 en air humide. Elles sont donc plus dispersées en air humide. La Figure 5 montre cependant qu'il n'y a pas de différence significative entre les k_{app} obtenues en air sec et celles obtenus en air humide, excepté pour des concentrations initiales en décane inférieures à une centaine de ppb. Comme pour le toluène, k_{app} augmente alors mais son augmentation est plus marquée en air humide qu'en air sec. L'humidité pourrait donc permettre une dégradation du décane plus rapide mais uniquement à des concentrations inférieures à 100 ppb.

Air sec		Air humide	
[Déc] ₀ (ppb)	k_{app} (h ⁻¹)	[Déc] ₀ (ppb)	k_{app} (h ⁻¹)
34	0,286 ± 0,003	53	0,440 ± 0,020
92	0,216 ± 0,001	94	0,340 ± 0,010
219	0,219 ± 0,002	283	0,202 ± 0,003
494	0,196 ± 0,003	500	0,175 ± 0,004
800	0,173 ± 0,001	810	0,132 ± 0,002
Moyenne des coefficients ± écart-type	0,22 ± 0,04	Moyenne des coefficients ± écart-type	0,26 ± 0,13

Tableau 2 - Constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{D\acute{e}c} = 34\text{-}810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7\text{-}10$ mW.cm⁻²

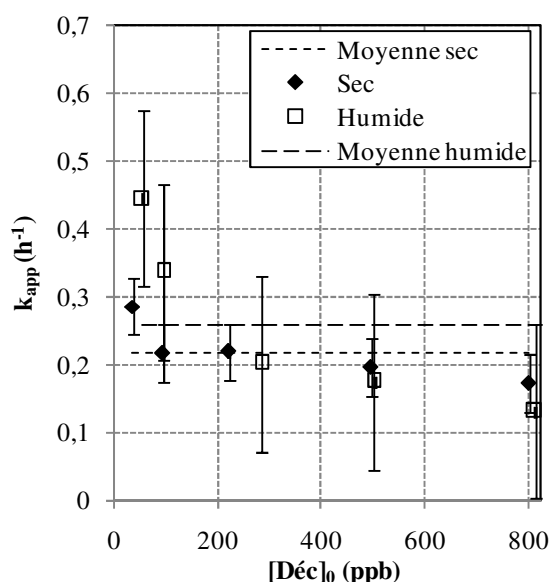


Figure 5 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en décane $[D\acute{e}c]_0$ au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{D\acute{e}c} = 34\text{-}810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7\text{-}10$ mW.cm⁻²

L'influence de l'humidité sur la vitesse de dégradation a déjà été étudiée pour différents alcanes mais il ne se dégage pas une tendance générale de l'ensemble des études. Twesme et al. [5] observent ainsi que les vitesses de dégradation de plusieurs alcanes passent par un

maximum pour une humidité relative de 40 %. Zhang et al. [6] situent cet optimum à 20 % pour l'hexane. Au contraire, Shang et al. [2] observent une diminution continue de la vitesse de dégradation de l'heptane lorsque l'humidité relative augmente. Boulamanti et Philippopoulos [3] concluent à la même tendance pour plusieurs alcanes C₅-C₇. Toutes ces études ont été réalisées avec des concentrations initiales en COV supérieures à la ppm et avec un flux continu de COV. L'effet de l'humidité de l'air sur la vitesse de dégradation dépend donc nettement des conditions expérimentales telles que la nature et la concentration du COV ou le mode d'alimentation en COV (continu ou discontinu). Il peut dépendre aussi de la morphologie du photocatalyseur, comme le montrent Raillard et al. [7].

IV.B.2 Etude des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique

IV.B.2.a Profils temporels des intermédiaires réactionnels du décane sous air humide et en réacteur statique

Au cours de la dégradation photocatalytique du décane sous air humide, 18 intermédiaires réactionnels ont été identifiés. Ils sont classés suivant leurs familles chimiques dans le Tableau 3. Trois différentes décanones et trois différents décènes ont été identifiés. Néanmoins, la position de leurs insaturations n'ayant pas pu être déterminée précisément, ils sont regroupés sous les noms x-décanones et x-décènes. La majorité des intermédiaires identifiés sont des composés carbonylés ou des alcools. Djeghri et al. [8] et Shang et al. [2] détectent également ce type de composés durant la dégradation photocatalytique d'autres alcanes plus légers, linéaires, ou ramifiés, pour des concentrations initiales supérieures à la ppm. Le même type d'intermédiaires réactionnels se forme donc à la ppb et à la ppm, ce qui pourrait signifier que le mécanisme réactionnel reste identique quelle que soit la concentration initiale en décane.

Aldéhydes	t _{MAX} (h)	Cétones	t _{MAX} (h)	Alcools	t _{MAX} (h)	Autres	t _{MAX} (h)
Formaldéhyde	>13,7	Acétone	12	Ethanol	9,6	Acétate de méthyle	12
Acétaldéhyde	9,6	2-butanone	9,6	1-propanol	Inconnu	x-décènes	2,3
Propanal	9,6	MVK	6,1	Isopropanol	Inconnu		
Acroléine	9,6	x-décanones	4,3				
Butanal	6,1						
Pentanal	6,1						
Hexanal	6,1						
Heptanal	4,1						
Octanal	Ø						

Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation du décane et durée d'irradiation correspondant à leur concentration maximale en réacteur statique- C₀^{déc} = 810 ppb ; HR = 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm⁻²

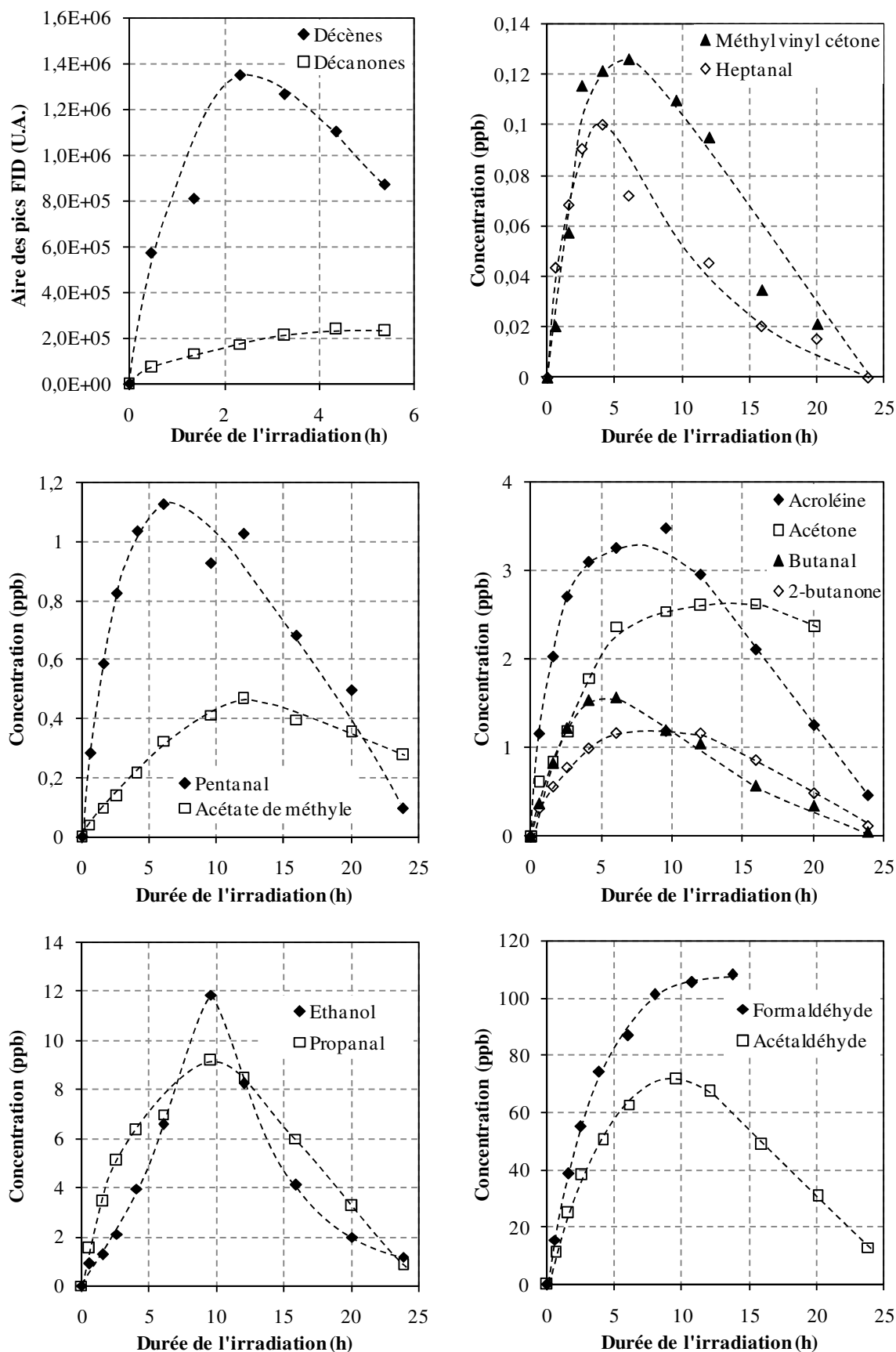


Figure 6 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels et des aires des pics FID des décènes et des décanones durant la dégradation de décane en réacteur statique - $C_0^{\text{déc}} = 810 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

Les profils temporels des intermédiaires du décane sont représentés sur la Figure 6 pour une concentration initiale en toluène de 810 ppb en présence d'air humide. Les profils de formation de certains intermédiaires (hexanal, octanal, 1-propanol, isopropanol) ne sont pas présentés car leurs concentrations étaient inférieures à la limite de quantification du GC. De plus, les décanones et les décènes n'ayant pas pu être étalonnés, leurs profils sont représentés par les aires de leurs pics FID. Comme pour les intermédiaires réactionnels du toluène, les profils temporels de formation des intermédiaires du décane comportent trois phases : (i) formation (ii) passage par une concentration maximale (iii) disparition. Le temps d'irradiation correspondant à la concentration maximale est indiqué dans le Tableau 3 pour chaque intermédiaire. Ce temps augmente lorsque le nombre de carbones du composé diminue, ce qui est en cohérence avec l'avancement de la réaction de dégradation. Pour les intermédiaires les plus lourds tels que l'heptanal ou les décanones, la phase de disparition intervient ainsi avant 5 h d'irradiation. Au contraire, pour le formaldéhyde, la phase de disparition n'est pas visible, même après 14 h d'irradiation. L'ensemble des intermédiaires quantifiés ont néanmoins besoin de plus de 20 h pour être totalement éliminés de la phase gazeuse. Après 25 h, certains intermédiaires tels que l'acétaldéhyde ou l'acétone n'ont pas encore complètement disparu du milieu réactionnel ; il reste notamment 7 ppb d'acétaldéhyde. Ces quantités ne sont pas négligeables, surtout après une telle durée d'irradiation. La difficulté à éliminer ces intermédiaires peut s'expliquer de deux manières : (i) la volatilité de ces intermédiaires réactionnels limite leur adsorption sur le photocatalyseur dans nos conditions expérimentales, la diffusion des composés vers le photocatalyseur étant réduite en réacteur statique puisque le passage de l'effluent sur le photocatalyseur n'est pas forcé ; (ii) même après la disparition totale du décane, il subsiste des intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface de TiO_2 qui sont dégradés lentement conduisant à des composés tels que le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde. Ce point pourra être éclairci dans la suite de ce chapitre à travers : (i) la détermination d'un mécanisme réactionnel s'appuyant sur les études antérieures et nos résultats expérimentaux ; (ii) l'analyse du bilan carbone de la réaction pour différents avancements du procédé d'oxydation.

IV.B.2.b Détermination d'un mécanisme réactionnel pour l'oxydation photocatalytique du décane

Les durées d'irradiation correspondant aux concentrations maximales des intermédiaires réactionnels ont permis de déterminer leur ordre de formation et ainsi d'en déduire un mécanisme réactionnel pour l'oxydation photocatalytique du décane. Un schéma du mécanisme réactionnel proposé est présenté par la Figure 7. Chaque étape de ce mécanisme est numérotée et explicitée ci-dessous.

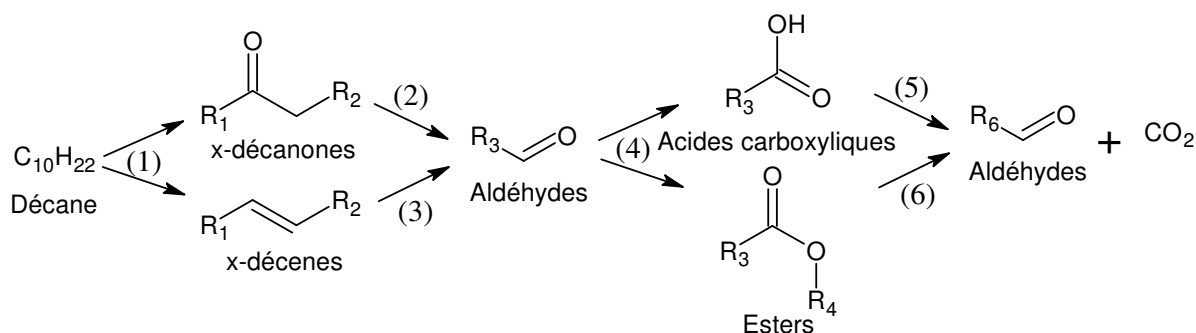


Figure 7 – Schéma général du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du décane ; les étapes sont spécifiées par des chiffres

Etape (1) : les premiers composés à se former sont les décènes et les décanones car leurs structures sont effectivement les plus proches du décane et les temps caractérisant leur concentration maximale sont les plus courts, environ 2 h pour les premiers et environ 4 h pour les seconds. Il s'agit d'intermédiaires réactionnels primaires. Le mécanisme de dégradation débiterait donc par une première étape au cours de laquelle aucun carbone n'est ôté de la chaîne du décane. Cette première étape conduirait à la formation conjointe de deux types de composés, des alcènes et des cétones. Plusieurs auteurs rapportent également la formation de ces types de composés [2, 8-10]. Ils proposent que l'oxydation photocatalytique des alcanes soit initiée par l'attaque des radicaux HO[•] conduisant à la perte d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone et à la formation de radicaux alkyles. Les radicaux alkyles sont ensuite attaqués par les radicaux HO[•] et forment ainsi des alcools. Dans le cas du décane, des décanols devraient donc être formés. Nous ne les avons pas détectés. Cependant, les alcools étant dégradés particulièrement rapidement après leur formation, ils sont difficilement détectables [2]. Leur dégradation peut prendre deux formes différentes : (i) une déshydratation conduisant à la formation d'alcènes ou (ii) une oxydation en cétones ou, pour les alcools primaires, en aldéhydes [8, 11]. Lors de la dégradation de l'heptane, Shang et al. [2] ne détectent ainsi aucun alcool, comme lors de nos expériences. Par contre, ils observent l'apparition de la 3-heptanone, de la 4-heptanone et du 3-heptène. De même, Hägglund et al. [10] identifient l'acétone comme un intermédiaire de l'oxydation photocatalytique du propane. Durant la dégradation d'alcanes C₂-C₈, Djeghri et al. [8] rapportent également la formation de cétones mais aussi, dans des proportions plus faibles, d'alcools et d'aldéhydes avec le même nombre d'atomes de carbone que les alcanes d'origine.

De plus, Djeghri et al. [8] rapportent que l'oxydation des atomes de carbone des alcanes suit un ordre précis : C_{tert} > C_{quat} > C_{sec} > C_{prim}. Par conséquent, pour les alcanes linéaires tels que le décane, les atomes d'hydrogène des carbones secondaires ont plus de chance d'être éliminés que ceux des carbones primaires. Les électrons célibataires des radicaux alkyles formés à la suite de la perte d'un atome d'hydrogène seraient donc situés, selon la plus grande probabilité, sur les carbones secondaires de la chaîne alkyle. Par la suite, les insaturations se trouvent en majorité sur les carbones secondaires. Cela explique que les précédentes études montrent que les intermédiaires primaires sont des alcènes secondaires ou des cétones (3-heptanone, 4-heptanone, 3-heptène, acétone). Dans notre étude, nous observons que le décane se transforme en décanones mais le décanal n'est pas détecté ; notre

étude appuie donc l'hypothèse de Djeghri et al. [8]. Pour résumer la première étape de l'oxydation photocatalytique du décane, l'étape réactionnelle peut être schématisée comme sur la Figure 8.

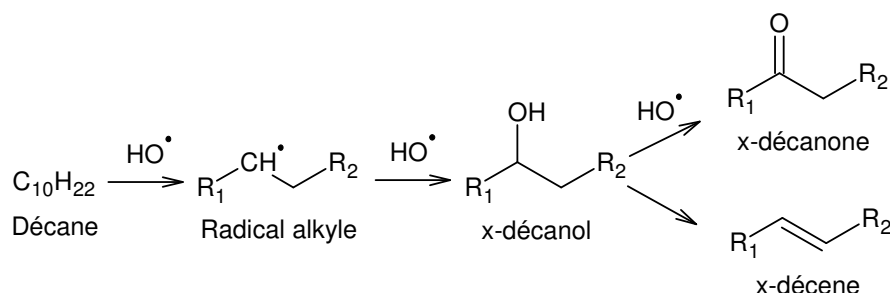


Figure 8 – Schéma réactionnel de l'étape (1) du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du décane ; formation de x-décanones et x-décènes (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)

Les intermédiaires primaires, les décanones et les décènes, sont ensuite oxydés pour former des intermédiaires secondaires que sont les aldéhydes, les cétones et les alcools. Ceci est indiqué par le fait que les temps des maximums de ces intermédiaires secondaires sont tous supérieurs à ceux des décanones et des décènes. Ces intermédiaires secondaires proviennent de deux types d'intermédiaires primaires (décanones et décènes). Il existe donc deux voies réactionnelles distinctes, consécutives à la première étape.

Etape (2) (dégradation des décanones) : parmi les cétones, les dégradations de l'acétone et de la 2-butanone ont été étudiées à de nombreuses reprises [7, 11-22]. Par exemple, durant la dégradation de la 2-butanone, Raillard et al. [21] identifient l'acétaldéhyde comme le principal intermédiaire réactionnel. Ils détectent également le formiate de méthyle. Sur la base du mécanisme réactionnel proposé par Henderson pour la 2-butanone et l'acétone [14, 19], les décanones pourraient être adsorbées dissociativement sur la surface de TiO_2 par réaction avec O_2 . Elles seraient alors sous la forme de diolates complexés avec les groupements Ti^{3+} présents à la surface de TiO_2 . Ce complexe est instable et se dissocierait en un radical alkyle et un carboxylate complexé avec TiO_2 . Cette étape réactionnelle est représentée sur la Figure 9. Le carboxylate est plus stable chimiquement que le diolate et est donc moins susceptible de se dégrader. Cependant, plusieurs auteurs rapportent la décomposition photocatalytique du formiate, un carboxylate à un seul atome de carbone, en CO et CO_2 [23, 24]. Dans le cas de carboxylates à plusieurs atomes de carbone, soit la décomposition conduirait également à la formation de radicaux alkyles en plus de CO et de CO_2 , soit ces carboxylates réagiraient avec des radicaux alkyles pour former des esters. Cette dernière possibilité expliquerait la formation du formiate de méthyle lors de la dégradation photocatalytique de la 2-butanone [21]. Les décanones étant composées de dix atomes de carbone, les radicaux alkyles formés lors de leur dégradation comportent entre un et huit atomes de carbone. Lors de cette deuxième étape de l'oxydation photocatalytique du décane, la masse molaire des intermédiaires réactionnels commence donc à être nettement réduite.

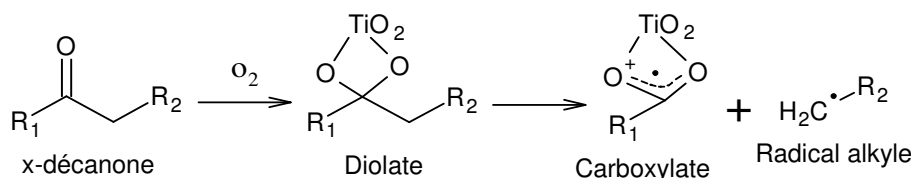


Figure 9 – Schéma réactionnel de l'étape (2) : adsorption dissociative des décanones dans le mécanisme d'oxydation photocatalytique du décane (R₁ et R₂: chaînes alkyles)

Après formation, les radicaux alkyles sont rapidement oxydés en alcools puis en aldéhydes [25], comme le représente la Figure 10. Cette deuxième étape réactionnelle serait donc une source possible des alcools et des aldéhydes que nous avons détectés.

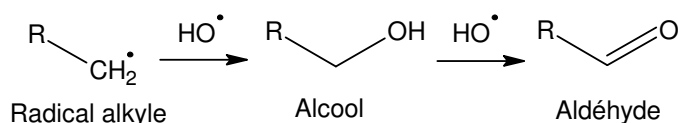


Figure 10 – Schéma réactionnel de l'étape de formation d'alcools et d'aldéhydes à partir de radicaux alkyles (R: chaîne alkyle)

Etape (3) (dégradation des décènes) : la dégradation des décènes est également une source d'aldéhydes. Shang et al. [2] supposent ainsi que le propanal et le butanal formés durant l'oxydation photocatalytique de l'heptane proviennent d'un intermédiaire réactionnel : le 3-heptène. Ceci indiquerait une rupture de la chaîne carbonée au niveau de la double liaison. Cependant, Ohno et al. [26] rapportent la formation d'autres types d'intermédiaires lors de l'oxydation photocatalytique du 1-décène dans l'eau : la 2-décanone, le 1,2-époxydécane et le décanal. Plusieurs voies réactionnelles sont donc possibles pour les alcènes. Toutes montrent néanmoins que l'insaturation située au niveau de la double liaison des alcènes est une zone privilégiée d'attaque des espèces oxydantes. De plus, toutes mènent à la formation d'aldéhydes et d'alcools. La Figure 11 montre la réaction de dissociation des décènes, inspirée par celle du 3-heptène proposée par Shang et al. [2].

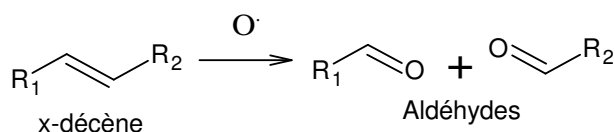


Figure 11 – Schéma réactionnel de l'étape (3) : dissociation des décènes dans le mécanisme d'oxydation photocatalytique du décane, d'après le mécanisme proposé par Shang et al. [2] (R₁ et R₂: chaînes alkyles)

Etape (4) : les deux étapes (2) et (3) conduisent à la formation d'aldéhydes. L'étape (4) du mécanisme réactionnel porte par conséquent sur la dégradation des aldéhydes. Plusieurs études montrent qu'après formation, les aldéhydes sont transformés en acides carboxyliques par l'attaque de radicaux HO[•] [11, 27-29]. Aucun acide n'a été détecté dans la phase gazeuse. Cependant, les acides formés restent probablement adsorbés sur la surface de TiO₂, du fait de leurs plus faibles volatilités, et d'interactions acido-basiques favorisant leur

adsorption à la surface de TiO_2 . Les aldéhydes pourraient également être à l'origine de la formation de l'acétate de méthyle car celui-ci atteint sa concentration maximale après plus de 12 h d'irradiation, comme les aldéhydes. Les aldéhydes pourraient par ailleurs être la source d'esters en général car d'autres esters ont été détectés lors d'essais réalisés avec une concentration en décane d'environ 400 ppm non présentés dans ce manuscrit : formiates de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle et acétates de méthyle et d'éthyle. De même, Kominami et al. [30] observent la formation de formiate de méthyle au cours de l'oxydation photocatalytique du méthanol, qu'ils attribuent à la recombinaison d'intermédiaires et particulièrement à la dimérisation du formaldéhyde. Une autre possibilité pour expliquer la formation de l'acétate de méthyle est la réaction entre le méthanol et l'acide acétique, des composés non détectés mais très probablement formés durant nos expériences [31].

Deux voies réactionnelles sont donc envisageables pour la dégradation des aldéhydes ; elles sont toutes deux représentées sur la Figure 12. La première voie, vers la formation d'acides carboxyliques, est probablement la voie majoritaire car les radicaux HO^\bullet sont beaucoup plus abondants que les aldéhydes dans le milieu réactionnel, surtout en présence de concentrations en COV de l'ordre de la ppb. Pour des concentrations initiales en décane plus élevées, la probabilité de réaction entre les intermédiaires est plus élevée, ce qui expliquerait l'augmentation du nombre d'esters détectés et de leurs quantités.

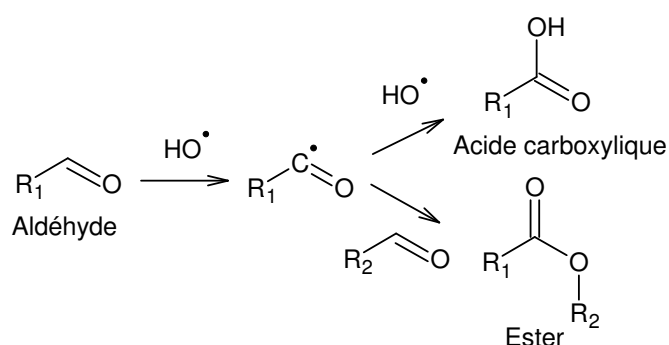


Figure 12 – Schéma réactionnel de l'étape (4) : dégradation des aldéhydes formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)

A l'issue de l'étape (4), deux voies réactionnelles sont à nouveau envisageables : une étape de dégradation des acides carboxyliques (5) et une étape de dégradation des esters (6).

Etape (5) (dégradation des acides carboxyliques) : la durée d'irradiation correspondant aux concentrations maximales des aldéhydes augmente lorsque le nombre d'atomes de carbone des aldéhydes diminue. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme réactionnel intervenant après la transformation des aldéhydes en acides carboxyliques. En effet, les acides carboxyliques ainsi formés perdent leur groupe carboxyle pour former des radicaux alkyles suivant la réaction de photo-Kolbe [32], tel que représenté sur la Figure 13. Les radicaux alkyles sont ensuite oxydés en alcools puis en aldéhydes, comme indiqué sur la Figure 10. Les aldéhydes ainsi formés ont un carbone de moins que les aldéhydes de départ et subissent eux-mêmes le même mécanisme qui leur fait à nouveau perdre un atome de carbone. Les intermédiaires perdent ainsi de plus en plus d'atomes de carbone jusqu'à minéralisation.

totale, comme le rapportent Benoit-Marquié et al. ainsi que Guillard et al. [33, 34]. Nous pouvons également remarquer que les alcools détectés contiennent un maximum de 3 atomes de carbone dans leur structure. D'autres alcools devraient également être formés, mais, tel que rapporté par Shang et al. [2], l'oxydation photocatalytique des alcools en composés carbonylés est caractérisée par des vitesses de réaction élevées. Les alcools réagissent donc probablement trop vite pour être émis dans la phase gazeuse et être détectés.

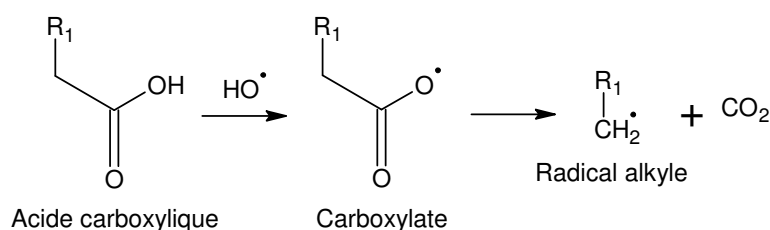


Figure 13 – Schéma réactionnel de l'étape (5) : dégradation des acides carboxyliques formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R₁ et R₂: chaînes alkyles)

Etape (6) (dégradation des esters) : les esters, représentés durant la dégradation du décane par l'acétate de méthyle, sont également une source d'aldéhydes et de radicaux alkyles. En effet, plusieurs études montrent que le formiate de méthyle s'adsorbe dissociativement sur le TiO₂ en radicaux méthoxy et formiate [23, 24]. Le radical formiate se dissocie ensuite en CO et en CO₂ tandis que le radical méthoxy se transforme en formaldéhyde. Nous pouvons supposer que les esters avec plus de deux atomes de carbone sont dissociés à la surface de TiO₂ en radicaux carboxylates et alkoxy. Les radicaux carboxylates se transformeraient en radicaux alkyles, en CO et en CO₂, tandis que les radicaux alkoxy formeraient des aldéhydes. Cette étape du mécanisme réactionnel est représentée sur la Figure 14.

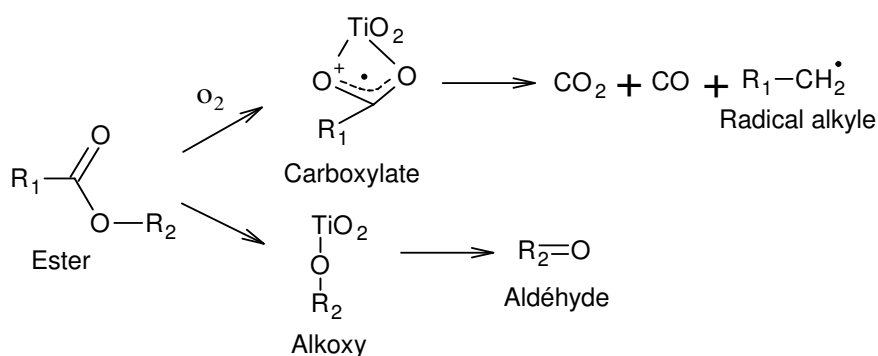


Figure 14 – Schéma réactionnel de l'étape (6) : dégradation des esters formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R₁ et R₂: chaînes alkyles)

L'acétone et la 2-butanone ont été détectées en tant qu'intermédiaires réactionnels mais ne figurent pas dans le mécanisme réactionnel proposé. Ces cétones pourraient être issues de la réaction de radicaux alkyles avec des radicaux alkoxy. Cependant, cette voie est probablement une voie mineure, au vu des faibles concentrations de ces composés.

IV.B.3 Influence de la concentration initiale en décane sur les intermédiaires réactionnels sous air humide et en réacteur statique

Les intermédiaires réactionnels ont également été identifiés et quantifiés durant les expériences réalisées à des concentrations en décane inférieures à 800 ppb. La même diversité de composés et des profils similaires sont retrouvés pour chaque concentration initiale en décane. Néanmoins, la diminution de la concentration initiale du décane a pour effet de réduire les durées de formation et de disparition des intermédiaires réactionnels ainsi que leurs concentrations. Ceci est particulièrement notable pour les intermédiaires réactionnels majoritaires : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal. Le temps correspondant au maximum de ces trois intermédiaires mais aussi le temps nécessaire à leur élimination totale diminue nettement avec la concentration initiale en décane. Par exemple, pour une concentration initiale en décane de 800 ppb, la concentration en acétaldéhyde ne diminue qu'après 10 h d'irradiation, alors qu'avec 50 ppb de décane, 3 h suffisent. Ce phénomène est en corrélation avec le profil de disparition du décane. En effet, quelle que soit la concentration initiale en décane, les maximums des trois intermédiaires réactionnels n'interviennent que lorsqu'au moins 50 % de la quantité initiale de décane a été dégradée. D'autre part, les données de la Figure 15 mettent en évidence que les concentrations maximales en propanal, en acétaldéhyde et en formaldéhyde sont proportionnelles à la concentration initiale en décane, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95. Ces éléments montrent que le profil de formation des intermédiaires réactionnels ainsi que leurs quantités dépendent directement de la concentration initiale en décane. Le mécanisme de dégradation du décane reste donc identique pour une concentration initiale en décane comprise entre 50 et 800 ppb, comme nous l'avions supposé dans la partie IV.B.2.a.

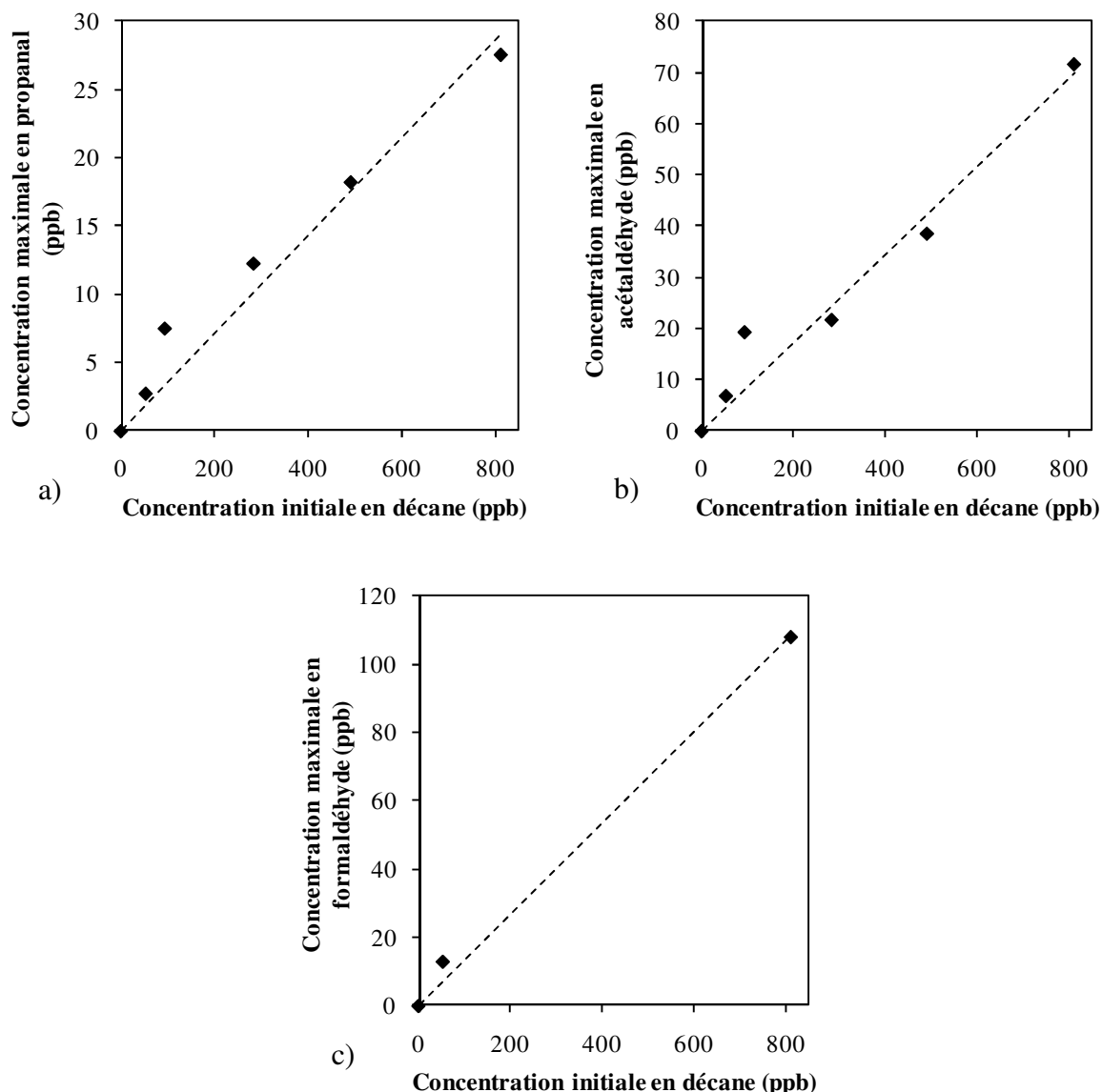


Figure 15 - Evolution de la concentration maximale en propanal (a), en acétaldéhyde (b) et en formaldéhyde (c) en fonction de la concentration initiale en décane lors de l'oxydation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 0\text{-}810$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

IV.B.4 Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du décane en réacteur statique

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la dégradation photocatalytique du décane, des expériences de dégradation similaires à celles réalisées en présence de 50 % d'humidité relative ont été effectuées sous air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) sur la même gamme de concentration. La même diversité d'intermédiaires réactionnels a été détectée. Le mécanisme est donc inchangé que l'air soit sec ou contienne 50 % d'humidité dans le cas du décane. Cependant, les profils de formation des intermédiaires réactionnels ne sont pas tout à fait identiques en air sec et en air humide, comme le montrent les profils de 6 intermédiaires

représentés sur la Figure 16. En effet, les profils comportent toujours les 3 phases (i) de formation (ii) du maximum et (iii) de disparition, mais, en air sec, le maximum intervient plus tôt et correspond à une concentration plus faible. En l'absence de vapeur d'eau, 4 à 6 h d'irradiation suffisent ainsi pour que l'ensemble des intermédiaires présentés sur la Figure 16 atteignent leurs concentrations maximales, alors qu'en air humide, environ 10 h d'irradiation sont nécessaires pour les intermédiaires les plus légers tels que l'acétone ou l'acétaldéhyde et plus de 14 h pour le formaldéhyde. La Figure 17 montre également l'évolution des concentrations maximales en formaldéhyde et en acétaldéhyde en fonction de la concentration initiale en décane à la fois en air sec et en air humide. La même évolution linéaire est observée dans les deux conditions d'humidité relative mais les pentes des droites décrivant les deux séries de données sont très différentes. Pour l'acétaldéhyde, la valeur de la pente s'élève à 0,08 ppb d'acétaldéhyde par ppb de décane initial en air humide, mais ne dépasse pas 0,03 ppb d'acétaldéhyde par ppb de décane initial en air sec.

La vapeur d'eau non seulement retarde la disparition des intermédiaires réactionnels présents dans la phase gazeuse mais augmente aussi leurs quantités. Deux hypothèses basées sur l'avancement de la réaction d'oxydation du décane peuvent expliquer ce phénomène :

- (i) La présence de vapeur d'eau est favorable à l'avancement de la réaction, du fait de l'augmentation de la population en radicaux HO^\bullet . Cela aurait pour effet d'augmenter les quantités d'intermédiaires produites, à la fois en phase gazeuse et en phase adsorbée, comme dans le cas du toluène étudié dans la partie III [35].
- (ii) La présence de vapeur d'eau est défavorable à l'avancement de la réaction, du fait d'une compétition d'adsorption sur le photocatalyseur entre les intermédiaires réactionnels et la vapeur d'eau. Cette compétition serait en faveur de la vapeur d'eau et engendrerait l'augmentation des concentrations en intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse, observée ici. Cela a déjà été observé par Twesme et al., avec des alcanes, une alimentation continue en COV et des concentrations supérieures à 100 ppm [5]. Ils rapportent que la concentration en phase gazeuse de l'acétone formée durant la dégradation photocatalytique de l'isobutane et du propane augmente proportionnellement à l'humidité relative, comme dans notre cas. Ils observent également que la minéralisation diminue avec l'augmentation de l'humidité relative. Ils proposent que la vapeur d'eau ait un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique de l'acétone, comme Raillard et al. le rapportent [20].

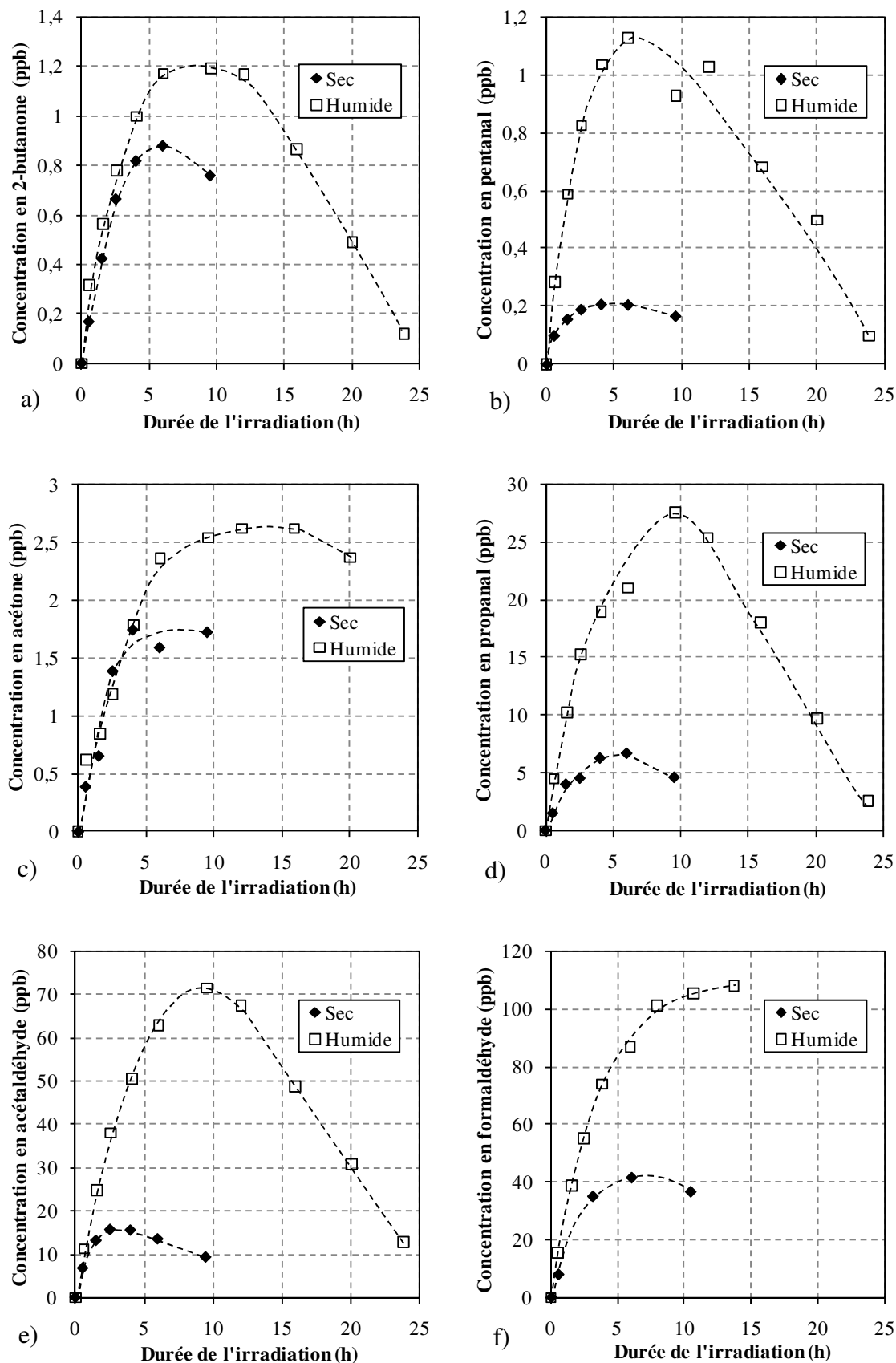


Figure 16 - Evolution temporelle des concentrations en 2-butanone (a), en pentanal (b), en acétone (c), en propanal (d), en acétaldéhyde (e) et en formaldéhyde (f) lors de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800 \text{ ppb}$; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ et } 13 \text{ 000 ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

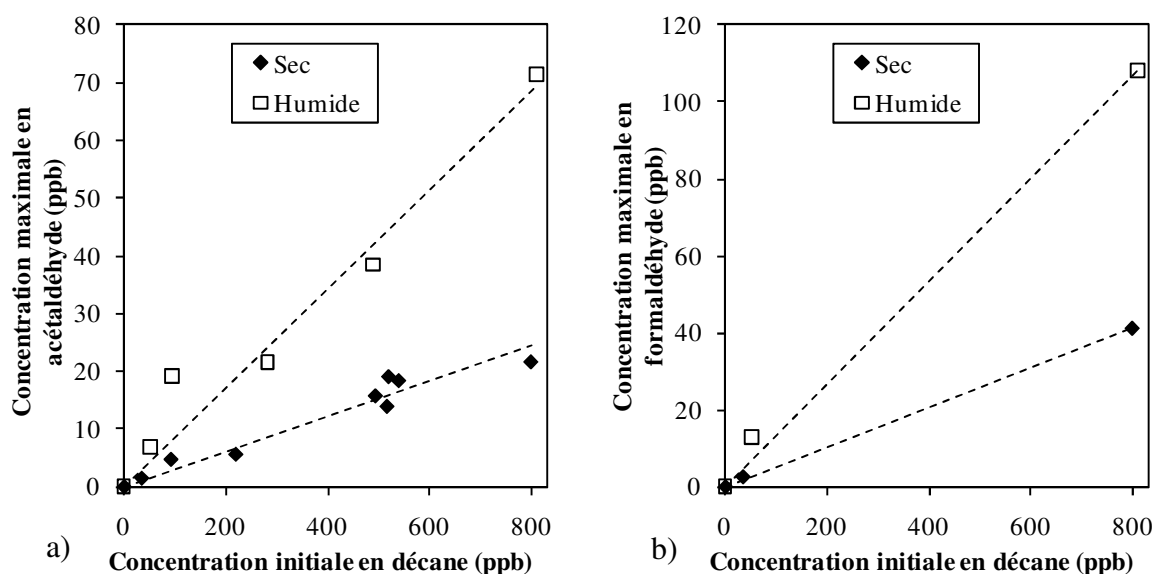


Figure 17 - Evolution des concentrations maximales en acétaldéhyde (a) et en formaldéhyde (b) en fonction de la concentration initiale en décane en réacteur statique - $C_0^{\text{déc}} = 0-810$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et $13\,000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

IV.B.5 Etude de la minéralisation de 800 ppb de décane en réacteur statique

Afin d'étudier la minéralisation du décane en réacteur statique, les concentrations en CO et en CO₂ ont été suivies durant la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane. L'expérience a été réalisée en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) dans le but de déterminer l'influence de l'humidité relative sur la minéralisation.

IV.B.5.a Etude des profils de formation de CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique

La Figure 18 montre l'évolution temporelle de la concentration en CO₂. En air sec comme en air humide, la concentration de CO₂ augmente dès le début de l'irradiation puis tend vers une asymptote au-delà de 24 h. Le taux de minéralisation atteint alors 86 % en air humide et 59 % en air sec. Cette différence de minéralisation entre les deux cas est notable durant toute la durée de l'expérience. Cette différence n'est pas imputable à une dégradation incomplète du décane car, comme nous l'avons observé précédemment, le taux de conversion du décane atteint après plus de 20 h d'irradiation est de 100 %, que l'air contienne 0 % ou 50 % d'humidité relative. Par contre, une dégradation incomplète des intermédiaires réactionnels pourrait être la cause de cette différence de minéralisation. En effet, les concentrations des intermédiaires réactionnels sont plus élevées en air humide qu'en air sec. L'une des

hypothèses que nous avons formulée est que la présence de vapeur d'eau est favorable à l'avancement de la réaction. Cela est vérifié par les taux de minéralisation obtenus. Cet effet de la vapeur d'eau est cohérent puisque H_2O est en photocatalyse la source des radicaux HO^\bullet , réactifs indispensables à la dégradation du décane mais aussi à la plupart des étapes réactionnelles conduisant à la formation des intermédiaires réactionnels et à la minéralisation du décane. En air humide, avec une concentration en eau de 13 000 ppm, l'abondance des radicaux HO^\bullet conduit à un avancement supérieur de la réaction d'oxydation et donc de minéralisation, par rapport à celui observé en air sec.

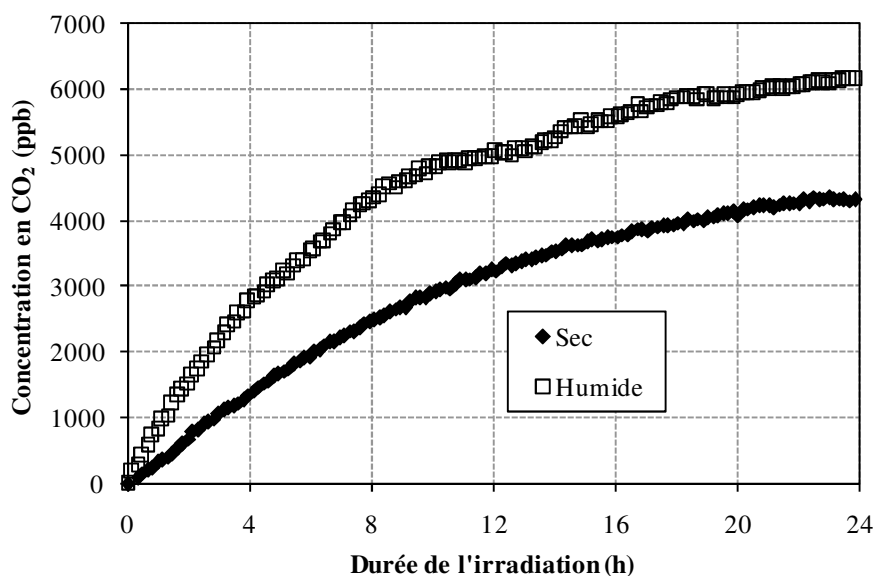


Figure 18 – Evolution temporelle de la concentration en CO_2 durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

IV.B.5.b Vitesse de formation de CO_2 lors de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique

Lors de la dégradation photocatalytique du décane, la vitesse de formation de CO_2 diminue continuellement au cours de l'irradiation, en air sec comme en air humide (Figure 19). Or, lors la dégradation photocatalytique du toluène, la vitesse de formation de CO_2 augmentait en début d'expérience puis diminuait après 13 heures. Ce type de profil dans le cas du toluène a été expliqué par le fait qu'au cours de la dégradation du toluène, des intermédiaires aromatiques sont tout d'abord formés puis ceux-ci sont transformés en intermédiaires aliphatiques. Ces différentes familles de composés ne présentent pas la même réactivité. Au contraire, pour le décane, seuls des intermédiaires aliphatiques sont formés. Ces intermédiaires réactionnels appartiennent à la même famille chimique, ils représentent une réactivité équivalente. Le profil des vitesses de formation de CO_2 est donc continuellement décroissant du fait de l'épuisement progressif des réactifs.

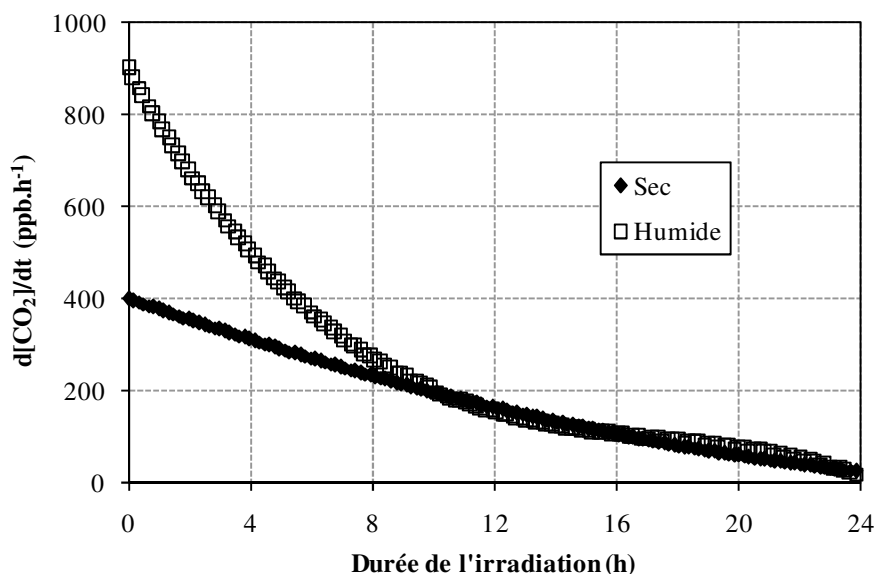


Figure 19 – Evolution temporelle de la vitesse de formation de CO₂ durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La Figure 19 montre également que la présence d'une humidité relative de 50 % a un effet promoteur sur la vitesse de formation de CO₂ mais uniquement durant les 8 premières heures d'irradiation. Après 8 h d'irradiation, la vitesse de formation est la même en air sec et en air humide. Au cours des 8 premières heures de réaction, la dégradation du décane en air sec conduit à la formation non seulement de CO₂ mais aussi de H₂O en surface du photocatalyseur. Ces molécules d'eau peuvent à leur tour participer à la réaction. Nous pouvons formuler l'hypothèse qu'au-delà de 8 h, en air sec, la teneur en H₂O à proximité de la surface et donc l'abondance de HO[•] n'est plus le facteur limitant dans le processus de minéralisation du décane.

IV.B.5.c Profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en réacteur statique

La formation de CO a également été suivie durant la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane. L'évolution temporelle de sa concentration en air sec et en air humide est représentée sur la Figure 20. Les profils obtenus sont comparables à ceux de CO₂. En effet, la concentration augmente dès le début de la réaction à une vitesse d'environ 50 ppb.h⁻¹ et tend vers une valeur asymptotique au-delà de 24 h d'irradiation : environ 700 ppb en air humide et environ 400 ppb en air sec. D'après ces profils, CO apparaît comme un produit final de la réaction au même titre que CO₂ car il ne présente pas de phase de disparition. Certaines branches du mécanisme réactionnel conduiraient donc à la formation de CO, d'autres à la formation de CO₂. Le CO ne disparaissant pas, il est probable qu'il n'y a pas de conversion de CO en CO₂ ; la thèse de Rosseler montre que cette conversion n'est possible que si la surface

de TiO_2 présente des lacunes d'oxygène (sites Ti^{3+}) car CO et O_2 , le composé qui permet d'oxyder CO, ne s'adsorbent pas suffisamment sur le TiO_2 P25 à surface parfaite [36]. De plus, comme pour le CO_2 , les quantités de CO formées sont inférieures en air sec par rapport aux conditions humides. L'air humide serait donc favorable à la production de CO.

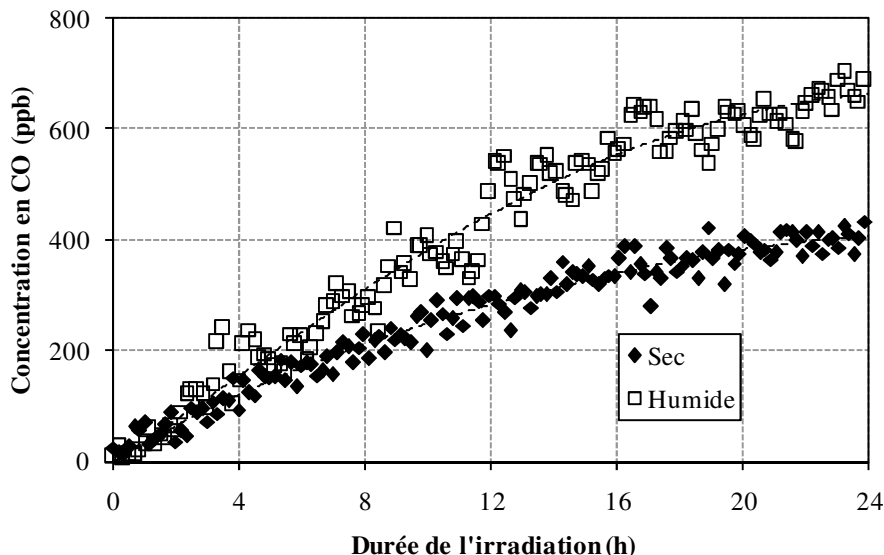


Figure 20 – Evolution temporelle de CO durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

Bien que les profils de CO et de CO_2 soient comparables, la Figure 21 montre que les concentrations des deux composés ne sont pas toujours proportionnelles. En effet, en air sec comme en air humide, plusieurs heures d'irradiation sont nécessaires pour atteindre un rapport relativement constant de 10. Ce ratio $[\text{CO}_2]/[\text{CO}]$ de 10 a déjà été retrouvé précédemment par Rosseler lors de la dégradation photocatalytique de 1800 ppm d'acétone en régime continu [36]. Cependant, ce ratio semble dépendre des conditions d'expérience car Rosseler obtient ce ratio uniquement en air sec ; en air humide, CO n'est pas détecté. De plus, plusieurs études rapportent des ratios très différents : en régime discontinu, avec des concentrations initiales supérieures à 1000 ppm, (i) Thevenet et al. obtiennent un ratio de 25 lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétylène [37] et (ii) Shang et al. un ratio de 250 et qui augmente au cours du temps jusqu'à l'élimination totale de CO, lors de l'oxydation photocatalytique de l'heptane [2]. Etant donné que la différence majeure entre notre étude et les autres études est la concentration initiale, il est possible que la concentration initiale soit le paramètre qui influence le plus le ratio $[\text{CO}_2]/[\text{CO}]$. Il diminuerait avec la concentration initiale en COV. Ce qui indiquerait que la sélectivité en CO serait supérieure à des concentrations de l'ordre de la ppb.

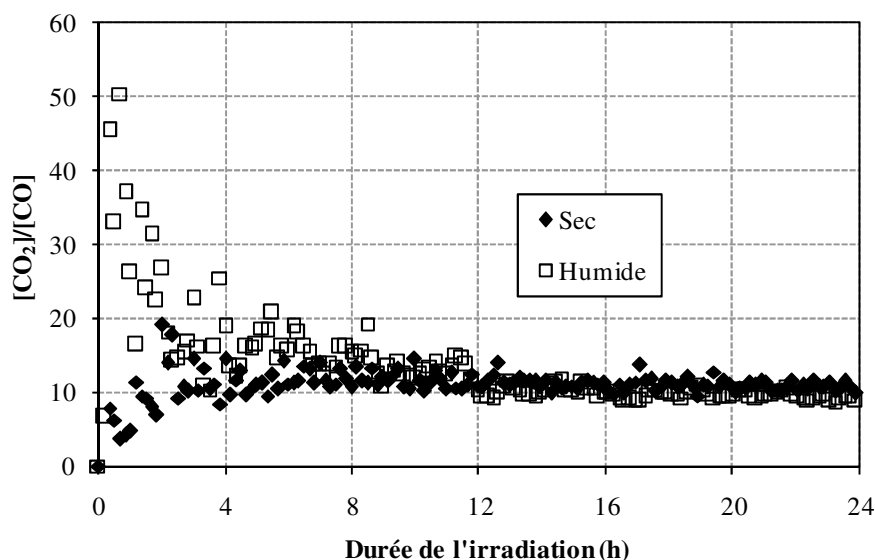


Figure 21 - Evolution temporelle du rapport $[CO_2]/[CO]$ durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{dec} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

Avant d'atteindre un niveau de 10, le ratio $[CO_2]/[CO]$ est : (i) soit supérieur à 10 au cours des 8 premières heures, en présence d'air humide, correspondant à une sélectivité accrue en CO_2 ; (ii) soit inférieur à 10 au cours des 4 premières heures, dans le cas de l'air sec, correspondant à une sélectivité accrue en CO. La présence d'une humidité relative de 50 % permet d'assurer au cours des premières heures de la dégradation, une sélectivité particulièrement forte en CO_2 au détriment de CO.

IV.B.6 Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane en air humide et en réacteur statique

A partir de la mesure des concentrations du décane, de CO, de CO_2 et des intermédiaires réactionnels gazeux, un bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 800 ppb de décane a été dressé. Les contributions de chaque composé dans ce bilan carbone ont été pour cela calculées pour plusieurs durées d'irradiation. Nous avons opté, comme pour le toluène, pour le cas où l'air contient 50 % d'humidité relative ($[H_2O] = 13\,000$ ppm), afin de se rapprocher le plus possible d'un cas réel. Ce bilan carbone est représenté par la Figure 22. Il montre que :

- (i) La contribution de CO atteint 9 % après 24 h d'irradiation. Il est donc un intermédiaire important de la dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb.
- (ii) La croissance continue de la contribution de CO_2 dans le bilan carbone en fonction du temps montre que le décane est particulièrement bien minéralisé. CO_2 représente plus de 75 % du bilan carbone après 24 h d'irradiation. Cette valeur est nettement supérieure à celle observée pour le toluène, ce qui a été expliqué par la nature des intermédiaires réactionnels formés.

- (iii) La contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés est quant à elle, modérée. Elle atteint au maximum 15 % après 20 h d'irradiation. Cette contribution est relativement importante par rapport à celles des intermédiaires réactionnels identifiés, ce qui pourrait indiquer qu'une grande partie des intermédiaires réactionnels non identifiés sont adsorbés à la surface de TiO_2 . La contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés dans le cas du décane est néanmoins nettement inférieure à celle obtenue lors de la dégradation photocatalytique du toluène, où elle représentait 60 % du bilan carbone après 8 h d'irradiation. Ceci est dû au fait que les intermédiaires réactionnels lors de la dégradation du décane sont tous des composés aliphatiques oxygénés et sont donc plus facilement minéralisés que les intermédiaires primaires aromatiques observés dans le cas du toluène [38].

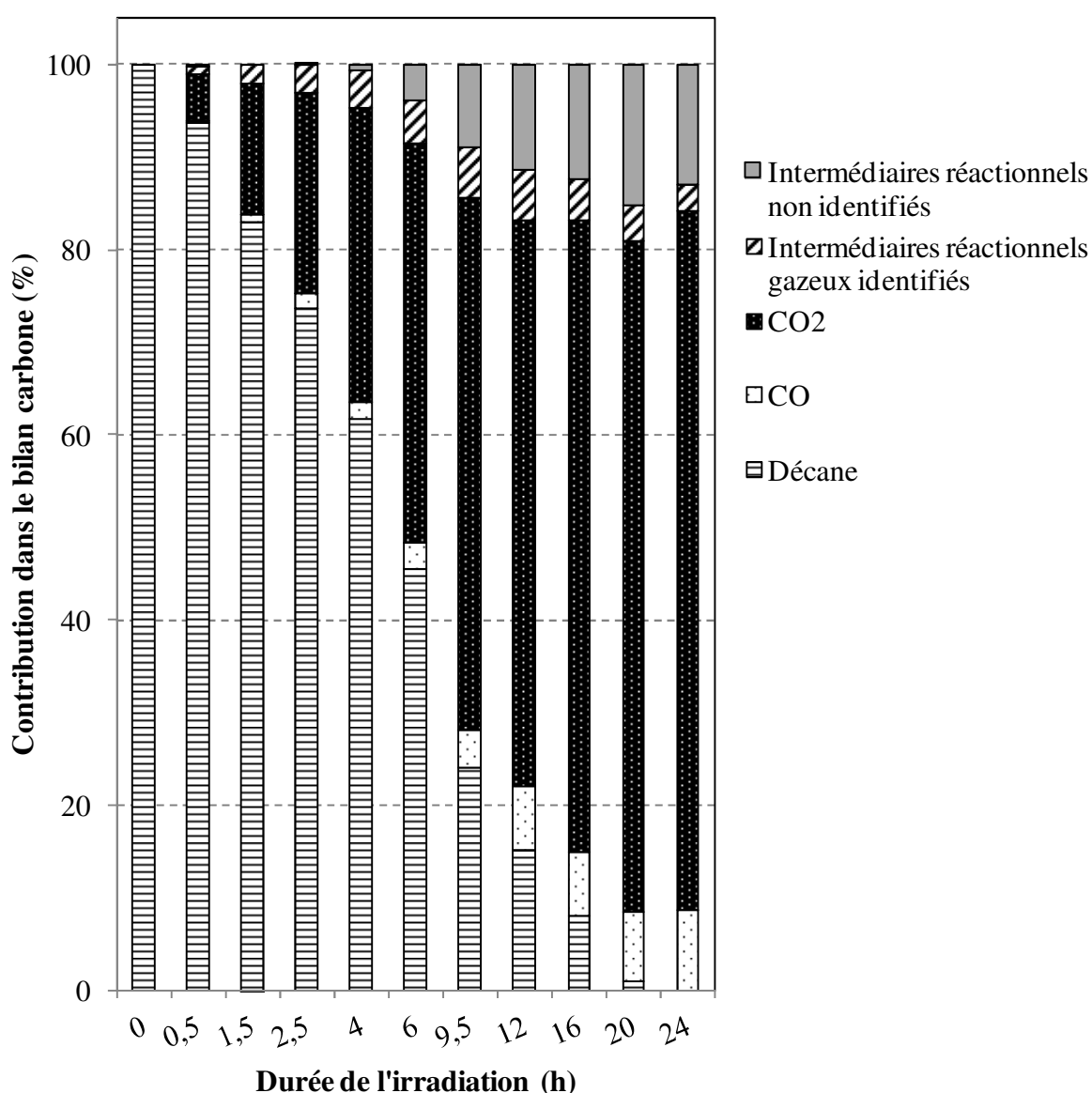


Figure 22 - Contributions du décane, de CO, de CO_2 et des intermédiaires réactionnels identifiés et non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{déc}} = 800 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

Malgré une minéralisation plus avancée et une quantité d'intermédiaires réactionnels non identifiés inférieure à 16 % du bilan carbone, les intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse lors de la dégradation du décane ont une contribution dans le bilan carbone supérieure par rapport à ceux du toluène. Comme le montre la Figure 23, leur contribution totale atteint 5,4 % du bilan carbone après 9,5 h d'irradiation, alors que, dans le cas du toluène, le maximum de leur contribution était de seulement de 1,5 %. Ceci montre que la dégradation du décane génère une quantité plus importante d'intermédiaires en phase gazeuse par rapport au toluène. Cependant, ces intermédiaires sont plus rapidement minéralisés en raison de leur nature aliphatique et de leurs faibles masses molaires [38].

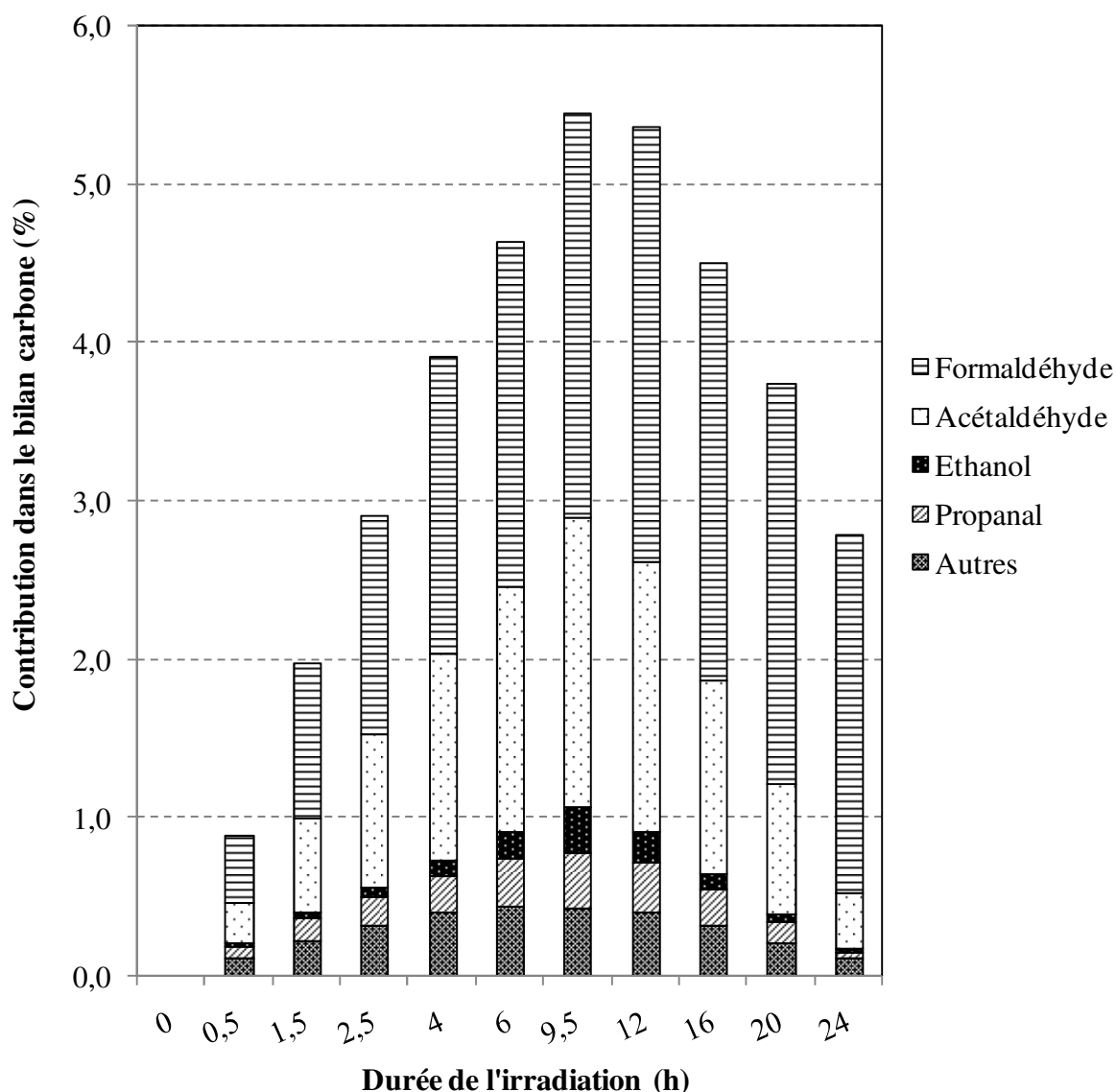


Figure 23- Contributions des intermédiaires réactionnels gazeux identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{déc}} = 800 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

IV.B.7 Conclusion

Cette partie a été l'occasion d'étudier la dégradation photocatalytique du décane, le deuxième composé modèle de ce travail, en réacteur statique et à l'échelle de la ppb. Nous avons dans le même temps identifié et quantifié les intermédiaires en phase gazeuse, CO et CO₂. Ceci a permis d'établir un bilan carbone de la dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb.

Durant cette étude, nous avons tout d'abord pu constater que la dégradation du décane est complète en réacteur statique, à l'échelle de la ppb. Elle obéit à la même cinétique de pseudo-ordre un que le toluène en air sec. En revanche, en air humide, sa vitesse de dégradation photocatalytique augmente significativement lorsque la concentration initiale du décane est inférieure à 100 ppb.

La dégradation photocatalytique du décane est accompagnée de la formation d'intermédiaires réactionnels, et particulièrement d'aldéhydes tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Le profil de leur formation a permis de proposer, pour la première fois pour le décane, un mécanisme réactionnel pour son oxydation photocatalytique. Ce mécanisme est cohérent avec ceux d'autres alcanes, étudiés à des concentrations supérieures d'un ou plusieurs ordres de grandeur.

Ce mécanisme ne semble pas être influencé par la modification de la concentration initiale ou de l'humidité relative puisque la nature des intermédiaires réactionnels n'évolue pas lorsque la concentration initiale est variée de 50 à 800 ppb ou lorsque l'humidité relative est diminuée de 50 % à 0 %. Les concentrations des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse évoluent linéairement avec la concentration initiale en décane, en air sec comme en air humide. Elles diminuent néanmoins lorsque l'humidité relative passe de 50 % à 0 %. L'hypothèse la plus plausible est que l'avancement de l'oxydation est limitée en air sec par un défaut de radicaux HO[•] et le non renouvellement des groupements HO à la surface de TiO₂. Cette hypothèse est confirmée par les concentrations en CO₂ et en CO formées.

En effet, les concentrations en CO₂ et en CO mesurées durant la dégradation photocatalytique du décane sont plus élevées en air humide qu'en air sec. La présence d'une humidité relative de 50 % a ainsi pour effet d'augmenter le taux de minéralisation du décane.

Le bilan carbone établi à partir de l'ensemble des mesures réalisées a permis de montrer que la part des intermédiaires réactionnels non identifiés dans ce bilan carbone était au maximum de 15 %. Comparativement à ce qui a été observé pour le toluène, où la part de ces intermédiaires non identifiés atteint 60 %, cette valeur est faible. La contribution faible des intermédiaires réactionnels et la minéralisation forte en CO et CO₂ peut être reliée à la nature aliphatique des intermédiaires réactionnels produits par le décane.

La minéralisation importante du décane est un aspect positif. Cependant, elle s'accompagne de l'émission d'une quantité accrue d'intermédiaires réactionnels dans la phase gazeuse. En effet, la part des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse dans le bilan carbone atteint quasiment 6 % alors qu'elle ne dépassait pas 1,5 % pour le toluène. La concentration en formaldéhyde est ainsi multipliée par un facteur 5,4. Cette différence peut également provenir de la différence de nature entre les intermédiaires du toluène et du décane.

Ces résultats montrent que la nature du COV initial influence significativement la quantité d'intermédiaires réactionnels retrouvés en phase gazeuse.

IV.C Dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique

IV.C.1 Etude de l'élimination du décane en réacteur dynamique

La dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique multi-pass a été réalisée dans le pilote présenté dans la partie II. Une seule gamme de conditions initiales a été testée à travers deux répétitions de l'essai avec des concentrations initiales en décane proches de 800 ppb (respectivement de 740 et 625 ppb), une humidité relative de 50 % ($[H_2O] = 13\,000\text{ ppm}$), un débit de circulation de l'air dans la boucle de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et une irradiation UV de $0,5\text{-}0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les profils temporels de la concentration du décane lors de ces expériences, représentés sur la Figure 24, sont similaires et indiquent une bonne répétabilité de l'expérience. D'après ces profils, comme pour le toluène, la dégradation du décane en réacteur dynamique est complète et suit une tendance exponentielle décroissante, comparable à celle obtenue en réacteur statique. Le débit d'air de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ imposé dans le réacteur dynamique n'a donc pas d'effet significatif sur la capacité du décane à se dégrader et sur son profil de disparition.

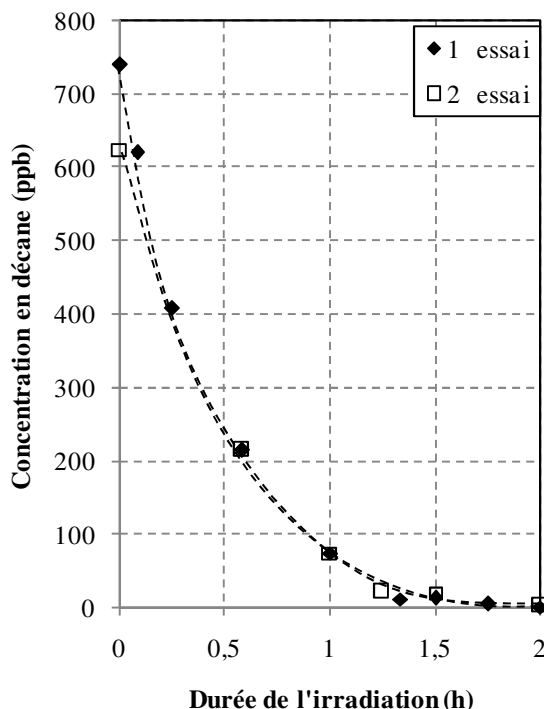


Figure 24 - Evolution temporelle de la concentration en décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique - $C_0^{\text{déc}} = 740$ et 625 ppb ; $HR = 50\%$ ($[H_2O] = 13\,000\text{ ppm}$) ; $Q = 28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Afin de déterminer l'ordre global de la dégradation du décane comme dans la partie IV.B.1 sur le réacteur statique, l'évolution de $\ln(d[Déc]/dt)$ en fonction de $\ln([Déc])$ a été tracée. Elle est représentée sur la Figure 25 et présente une tendance linéaire, avec un coefficient de corrélation de 0,95. Le coefficient directeur de la droite, égal à l'ordre global de la réaction, est de 1,08. La réaction est donc de premier ordre apparent, comme en réacteur statique. Cela montre que les sites actifs ne sont pas saturés pour une concentration initiale en décane de 700 ppb.

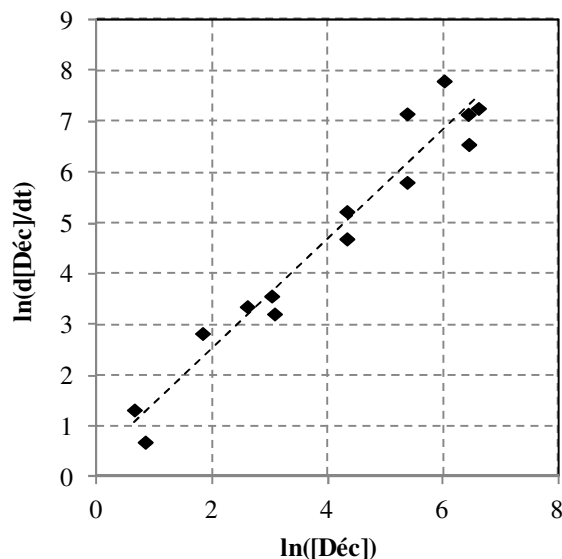


Figure 25 - Evolution de $\ln(d[Déc]/dt)$ en fonction de $\ln([Déc])$ en réacteur dynamique – $C_0^{déc} = 740$ et 625 ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8\,Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\,mW.cm^{-2}$

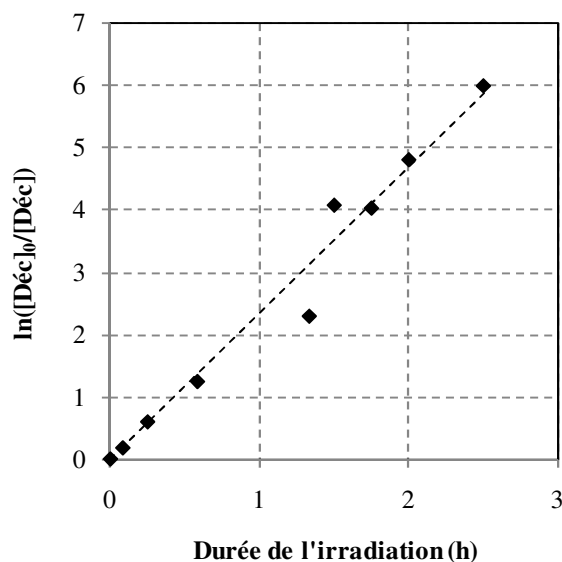


Figure 26 - Evolution de $\ln([Déc]_0/[Déc])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique – $C_0^{déc} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8\,Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\,mW.cm^{-2}$

En posant $n = 1$ comme ce qui a été réalisé pour le réacteur statique et en traçant $\ln([Déc]_0/[Déc])$ en fonction de la durée de l'irradiation (Figure 26), la constante de vitesse

apparente k a été estimée à $2,2 \pm 0,2 \text{ h}^{-1}$. Cette valeur est dix fois supérieure aux moyennes des valeurs obtenues en réacteur statique, $0,22 \pm 0,04 \text{ h}^{-1}$ en air sec ($\text{RH} = 0 \%$) et $0,26 \pm 0,13 \text{ h}^{-1}$ en air humide ($\text{RH} = 50 \%$). Ce constat est cohérent avec les profils temporels du décane puisque la dégradation totale du décane en réacteur dynamique est réalisée en moins de 2 h d'irradiation alors qu'en réacteur statique, pour la même concentration initiale en décane, plus de 20 h d'irradiation étaient nécessaires pour que le décane disparaisse totalement.

Cette tendance conforte également les observations faites pour le toluène. En effet, le changement de réacteur a eu le même effet sur les deux composés. Les mêmes hypothèses peuvent donc être émises pour le cas du décane : (i) La vitesse de dégradation évolue avec la masse de TiO_2 . Dans le cas du décane, la vitesse de dégradation est dix fois plus élevée en réacteur dynamique pour une masse de TiO_2 rapportée au volume de réacteur qui est deux fois plus importante qu'en réacteur statique. (ii) Le mélange de SiO_2 et TiO_2 dans le photocatalyseur permet d'augmenter l'adsorption du décane et, par ce biais, sa vitesse de dégradation. (iii) Le flux convectif dans le réacteur dynamique favorise le transfert du décane vers les sites actifs du photocatalyseur. Les mêmes paramètres influencent donc la vitesse de dégradation du décane et du toluène. Cependant, pour le toluène, la vitesse de dégradation en réacteur dynamique était cinq fois plus élevée qu'en réacteur statique. L'augmentation de vitesse entre réacteur dynamique et réacteur statique est donc plus sensible pour le décane que pour le toluène. Cette différence ne peut pas s'expliquer par le biais de l'hypothèse (iii) car le transfert convectif est le même pour tous les composés et ne peut donc pas engendrer des différences entre les composés. En revanche, les hypothèses (i) et (ii) peuvent expliquer cette différence entre décane et toluène puisqu'elles reposent sur la différence d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. La vitesse de dégradation dépend donc non seulement de la nature du réacteur mais également de la nature du composé.

IV.C.2 Etude des intermédiaires réactionnels du décane en réacteur dynamique

IV.C.2.a Nature et profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en réacteur dynamique

Dix intermédiaires réactionnels ont été identifiés durant la dégradation photocatalytique de 740 ppb de décane en réacteur dynamique et en présence de 50 % d'humidité ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$). Ils sont regroupés et classés selon leurs familles chimiques dans le Tableau 3. Les aldéhydes sont les plus nombreux mais ils sont accompagnés de quelques acétones et esters et d'un alcool. La diversité des intermédiaires est donc la même qu'en réacteur statique. Cependant, comme pour le toluène, le nombre d'intermédiaires a diminué par rapport au réacteur statique ; il est passé de 18 à 10. Les intermédiaires manquants sont essentiellement les intermédiaires primaires, c'est-à-dire les intermédiaires se formant en premier dans le mécanisme réactionnel (décènes, décanones) et les aldéhydes lourds. Il s'agit des intermédiaires dont les concentrations formées étaient les plus faibles en réacteur statique. Comme pour le toluène, il est possible que ces intermédiaires manquants

n'aient pas pu être détectés en raison des limites de détection dix fois supérieures en réacteur dynamique.

Le profil temporel des intermédiaires réactionnels détectés est représenté sur la Figure 27. Il comporte les 3 phases (i) de formation, (ii) du maximum et (iii) de disparition. Le temps correspondant à la concentration maximale augmente théoriquement avec l'ordre d'apparition des intermédiaires. Dans le Tableau 3, le nom de chaque intermédiaire est accompagné du temps d'irradiation correspondant à sa concentration maximale. Plusieurs observations peuvent être faites de ce tableau : (i) l'éthanol a le temps le plus court ; il est donc formé mais réagit très vite, entraînant sa disparition rapide de la phase gazeuse. (ii) Moins les aldéhydes possèdent de carbone, plus le temps correspondant à leur maximum augmente et plus ils disparaissent lentement. Les deux plus légers aldéhydes, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, sont ainsi les derniers intermédiaires à persister en phase gazeuse. Cette tendance est cohérente avec ce qui a été observé en réacteur statique. (iii) Les esters apparaissent seulement après 20 min d'irradiation et leurs maximums interviennent après la disparition totale du décane. Ils constituent donc bien des intermédiaires formés à partir d'autres intermédiaires, comme nous le proposons dans le mécanisme réactionnel en réacteur statique.

Aldéhydes	t_{MAX} (h)	Cétones	t_{MAX} (h)	Alcool	t_{MAX} (h)	Esters	t_{MAX} (h)
Formaldéhyde	0,75	Acétone	2,5	Ethanol	0,25	Acétate de méthyle	2
Acétaldéhyde	0,75	2-butanone	0,58			Formiate d'éthyle	0,75
Propanal	0,5						
Butanal	0,42						
Pentanal	0,58						

Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés et durée d'irradiation correspondant à leur concentration maximale lors de la dégradation du décane en réacteur dynamique - $C_0^{dec} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8\ Nm^3 \cdot h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW \cdot cm^{-2}$

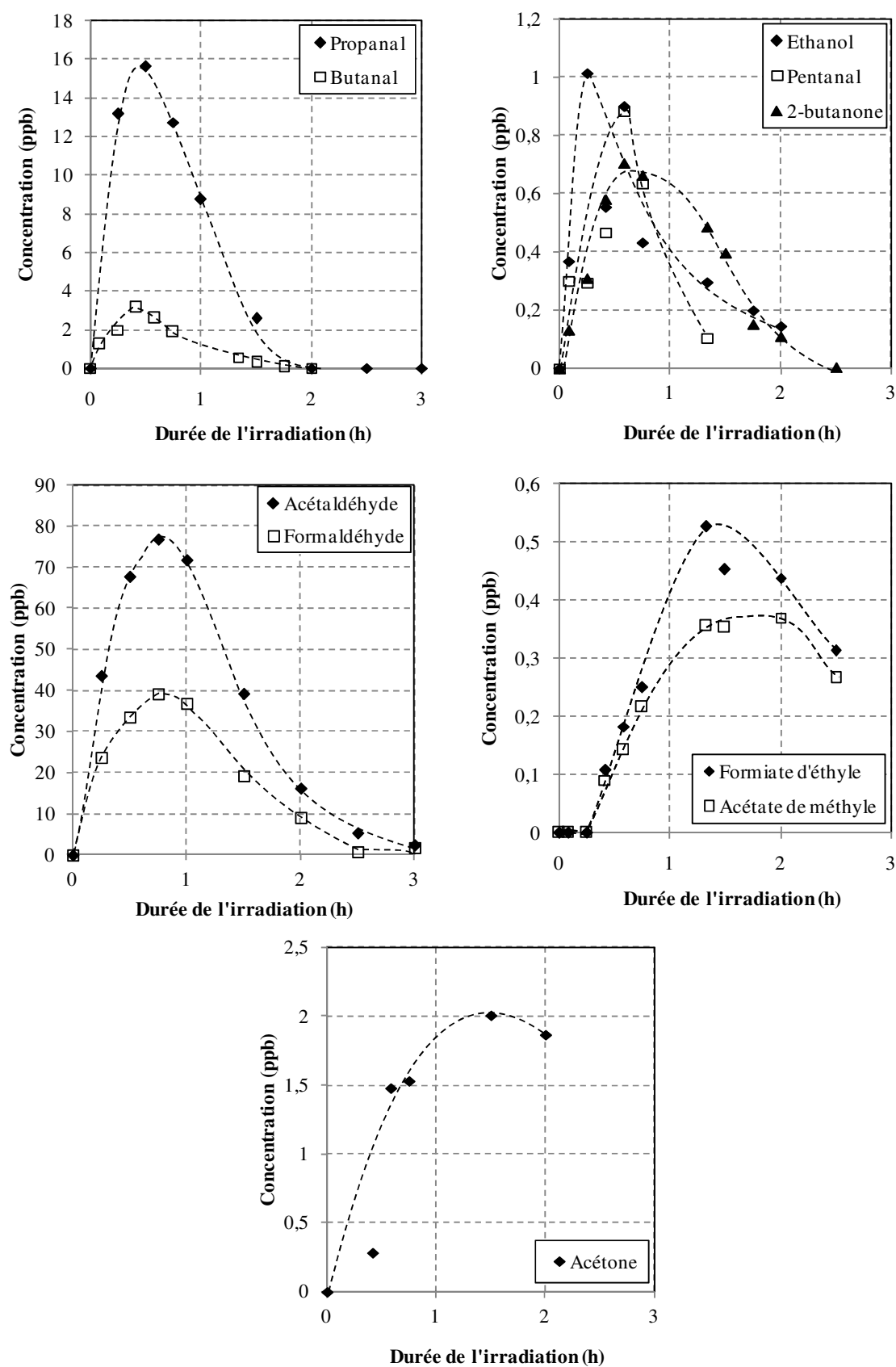


Figure 27 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique - $C_0^{\text{déc}} = 740 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

IV.C.2.b Comparaison des profils de formation des intermédiaires réactionnels entre réacteur statique et réacteur dynamique

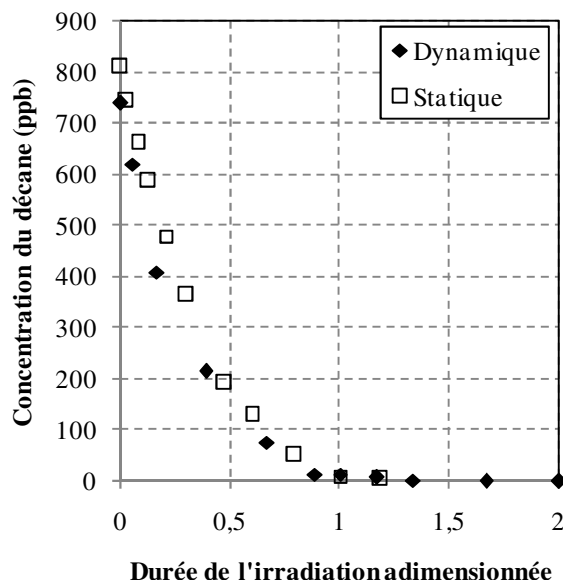


Figure 28 - Evolution de la concentration du décane en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée, en réacteur statique ($C_0^{\text{déc}} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm^{-2}) et en réacteur dynamique ($C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7$ mW.cm^{-2})

Afin de comparer les profils de formation en réacteur statique et dynamique, comme pour le toluène, les concentrations du décane ont été rapportées à une durée de l'irradiation adimensionnée (durée d'irradiation/durée d'irradiation correspondant à la disparition totale du décane) sur la Figure 28. La Figure 29 présente l'évolution des concentrations de plusieurs intermédiaires réactionnels en fonction de la durée d'irradiation adimensionnée durant ces expériences. Les principales remarques se dégageant de cette figure sont les suivantes :

- (i) Les profils en réacteur statique et en réacteur dynamique sont semblables. Le changement de réacteur n'a donc pas eu d'effet sur l'ordre d'apparition des intermédiaires réactionnels et par conséquent sur le mécanisme réactionnel.

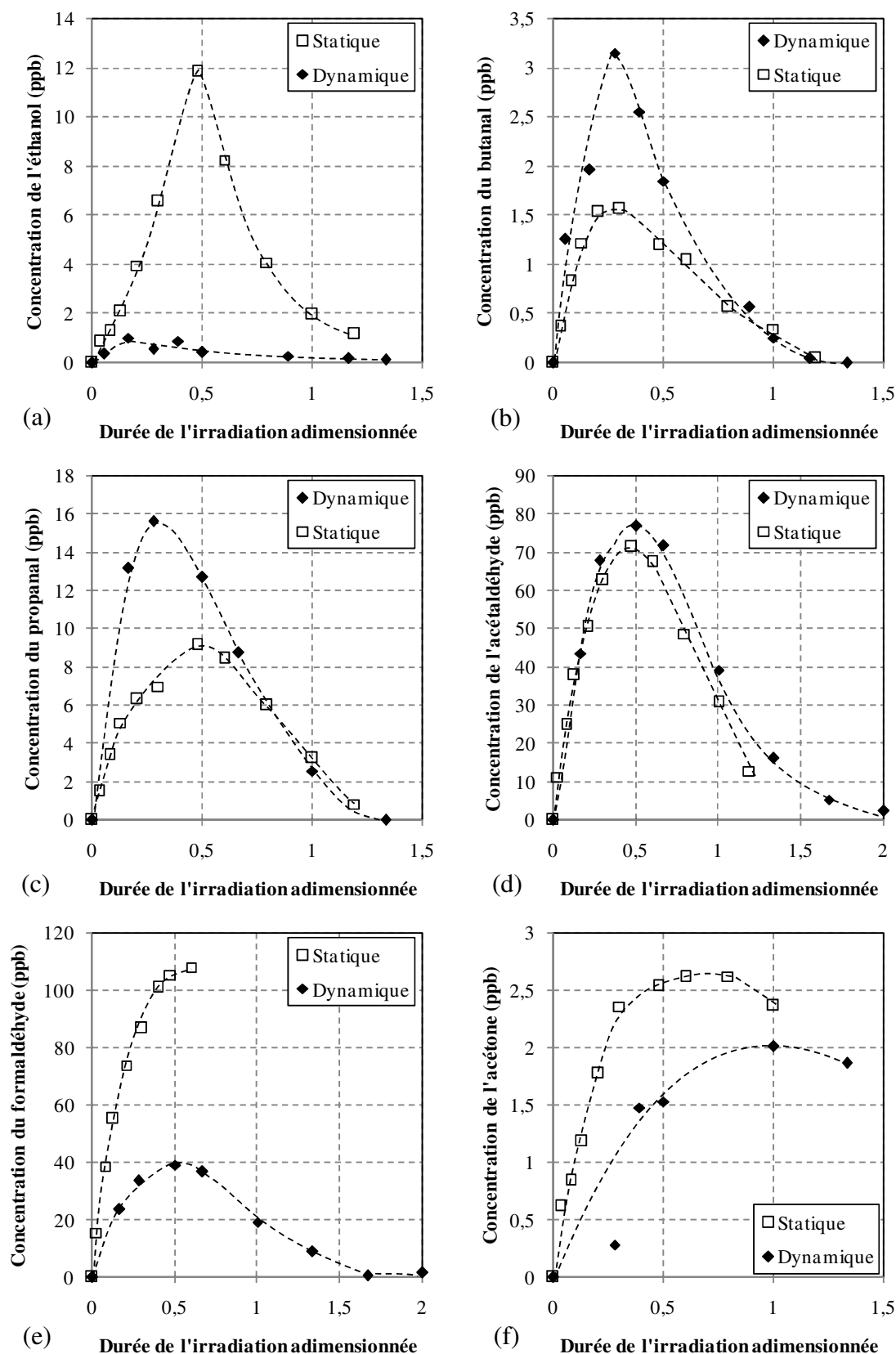


Figure 29 – Evolution de la concentration de l'éthanol (a), du butanal (b), du propanal (c), de l'acétaldéhyde (d), du formaldéhyde (e) et de l'acétone (f) en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique ($C_0^{\text{déc}} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et en réacteur dynamique ($C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ $\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

- (ii) Les concentrations du butanal et du propanal sont plus élevées en réacteur dynamique qu'en réacteur statique, tandis que celles des autres intermédiaires sont soit égales, soit supérieures en réacteur statique. Les différences de concentrations observées dépendent donc des composés. Cependant, la différence de concentrations la plus notable entre les deux réacteurs revient au formaldéhyde, dont la concentration maximale passe de 110 ppb en réacteur statique à 40 ppb en réacteur dynamique, c'est-à-dire un rapport 2,8 entre les deux réacteurs. Cette différence entre réacteur dynamique et réacteur statique pourrait s'expliquer par l'affinité qu'ont les intermédiaires réactionnels avec les photocatalyseurs utilisés dans les deux réacteurs. Le formaldéhyde aurait ainsi plus d'affinité avec le média photocatalytique utilisé dans le réacteur dynamique qu'avec les grains de TiO_2 du réacteur statique. Il pourrait ainsi être dégradé plus rapidement dans le réacteur dynamique. D'après Zhang et al., les aldéhydes ont une capacité d'adsorption plus importante sur un média contenant TiO_2 et SiO_2 que sur du TiO_2 seul [39]. La présence de SiO_2 dans le média photocatalytique utilisé en réacteur dynamique pourrait donc expliquer la diminution des concentrations en formaldéhyde par rapport au réacteur statique.
- (iii) En réacteur dynamique comme en réacteur statique, pour éliminer totalement le formaldéhyde et l'acétaldéhyde à l'échelle de la ppb, la durée d'irradiation nécessaire est deux fois supérieure à celle pour dégrader totalement le décane. Pour le toluène, en réacteur dynamique, l'élimination de ces intermédiaires était aussi rapide que l'élimination du toluène. Cela peut s'expliquer par le fait que les quantités de formaldéhyde et d'acétaldéhyde formées dans le cas du décane sont plus importantes que dans le cas du toluène. Par conséquent, plus les quantités formées sont élevées, plus la durée d'irradiation nécessaire à leur élimination complète est longue.

IV.C.3 Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique

L'étude de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique multi-pass ($C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) a montré que le décane se dégrade suivant un profil exponentiel décroissant et avec une cinétique de premier ordre apparent, comme en réacteur statique ($C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 0 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 7\text{-}11 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Cependant, comme le toluène, le décane a une vitesse bien plus élevée qu'en réacteur statique. Plusieurs hypothèses basées sur la composition du photocatalyseur et le mode de transfert des COV sur celui-ci ont été émises pour expliquer cela.

Les intermédiaires réactionnels détectés en réacteur dynamique sont au nombre de 10. Il s'agit exclusivement d'intermédiaires secondaires et, comme en réacteur statique, en majorité des aldéhydes. Leurs profils de formation sont proches de ceux obtenus en réacteur statique. Le mécanisme réactionnel n'est par conséquent pas influencé par la nature du réacteur. De plus, les concentrations des intermédiaires réactionnels diffèrent selon le réacteur. Celles de certains intermédiaires réactionnels tels que le propanal et le butanal sont

plus élevées en réacteur dynamique, tandis que celles d'autres intermédiaires (éthanol, acétone, formaldéhyde) sont plus élevées en réacteur statique. Le formaldéhyde, l'un des intermédiaires qui se forment dans les plus grandes quantités, voit ainsi sa concentration divisée par 2,8 en réacteur dynamique. L'augmentation de la capacité d'adsorption d'un photocatalyseur, par la présence de SiO_2 par exemple, pourrait favoriser cette élimination de certains intermédiaires et notamment des plus volatils tels que le formaldéhyde. La durée d'élimination des intermédiaires est néanmoins toujours relativement longue puisque, comme en réacteur statique, le double de la durée de l'élimination totale du décane est nécessaire pour éliminer complètement les intermédiaires réactionnels et en particulier le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, dans le cas de la dégradation de décane issu d'une source non continue.

IV.D Conclusion sur la dégradation photocatalytique du décane à l'échelle de la ppb

Ce chapitre a présenté l'étude de la dégradation photocatalytique d'une source non continue de décane à l'échelle de la ppb dans deux réacteurs différents. Les résultats sont les suivants :

- (i) Dans les deux réacteurs, la dégradation du décane est totale. L'efficacité du traitement photocatalytique du décane est donc démontrée. Comme pour le cas du toluène, le traitement est cependant plus rapide en réacteur dynamique. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cela : la différence de masse de TiO_2 , la différence de composition des photocatalyseurs et le mode de transfert de l'air sur le photocatalyseur.
- (ii) L'étude en réacteur statique a montré qu'à l'échelle de la ppb, le pseudo-ordre de la réaction varie selon la concentration initiale du décane et selon l'humidité relative. La moyenne des ordres obtenus durant l'ensemble des expériences est cependant proche de un, indiquant un pseudo premier ordre pour la dégradation photocatalytique du décane. Cela a été confirmé en réacteur dynamique. De plus, la vitesse de dégradation du décane est augmentée en présence d'eau mais uniquement à des concentrations inférieures à 100 ppb.
- (iii) En réacteur statique, 18 intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés en phase gazeuse. Deux types d'intermédiaires ont pu être distingués, les intermédiaires primaires à dix atomes de carbone et les intermédiaires secondaires à moins de dix carbones. Leurs profils temporels ont permis de reconstruire le mécanisme réactionnel de la dégradation du décane, jamais étudié jusqu'à présent. De plus, comme pour le toluène, il s'avère que les intermédiaires secondaires sont non seulement les plus concentrés mais ceux qui sont le plus lentement éliminés de la phase gazeuse. Nous citerons notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, comme pour le toluène. Les concentrations formées sont néanmoins beaucoup plus élevées pour le décane que pour le toluène. Par exemple, la concentration maximale du formaldéhyde est de 25 ppb avec le toluène et de 110 ppb avec le décane. Cela peut s'expliquer par la nature des COV de départ et par leur nombre de carbone. En effet, le toluène est un composé

aromatique à sept atomes de carbone alors que le décane est un composé aliphatique à dix atomes de carbone. En considérant la différence entre le rapport entre les nombres d'atomes de carbone et le rapport entre les quantités d'intermédiaires formées, nous pouvons penser qu'à nombre de carbone identique, les alcanes sont des sources plus importantes en sous-produits que les composés aromatiques.

- (iv) L'étude en réacteur statique a permis de montrer que la concentration des intermédiaires réactionnels est proportionnelle à la concentration initiale en décane. Cela montre que le mécanisme réactionnel reste toujours identique sur la plage de concentration initiale du décane 50-800 ppb.
- (v) La vapeur d'eau permet d'augmenter le taux de minéralisation du décane en CO₂, comme pour le toluène. Cependant, cela a pour effet d'augmenter les concentrations d'intermédiaires en phase gazeuse, du fait que la réaction d'oxydation du décane est plus avancée lorsque la minéralisation augmente. A l'échelle de la ppb, la vapeur d'eau serait donc nécessaire pour dégrader complètement les intermédiaires réactionnels et particulièrement les intermédiaires primaires tels que les décènes et les décanones.
- (vi) En réacteur dynamique multi-pass, 10 intermédiaires réactionnels ont été identifiés et quantifiés en phase gazeuse. Les aldéhydes, en particulier le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, sont les intermédiaires majoritaires, comme en réacteur statique. Les profils de l'ensemble des intermédiaires montrent que le mécanisme réactionnel est similaire à celui proposé lors de l'étude en réacteur statique. Cependant, les concentrations formées varient d'un réacteur à l'autre. Les concentrations de certains intermédiaires tels que le propanal et le butanal sont plus élevées en réacteur dynamique, tandis que celles de la majorité des intermédiaires le sont plus en réacteur statique. Le formaldéhyde voit ainsi sa concentration multipliée par 2,8 en réacteur statique. Comme pour le toluène, le réacteur dynamique est donc plutôt favorable à l'élimination des intermédiaires réactionnels. L'explication la plus plausible est qu'ils sont mieux adsorbés sur le média photocatalytique du réacteur dynamique qui est constitué de SiO₂.

Pour conclure, comme le toluène, le décane est une source potentielle de plusieurs sous-produits, et en particulier de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, des composés toxiques, classés « hautement prioritaires » par l'OQAI (cf. partie I.A). Cependant, la génération dans la phase gazeuse de tels composés dépend de plusieurs paramètres. L'augmentation de la durée de l'irradiation favorise grandement leur élimination ; l'humidité de l'air favorise leur formation mais permet de régénérer la surface du photocatalyseur en augmentant le taux de minéralisation ; l'augmentation de la concentration initiale augmente proportionnellement leur concentration dans la phase gazeuse ; enfin, la modification de la configuration du réacteur photocatalytique peut entraîner la diminution de leurs concentrations. Par rapport au toluène, nous pouvons noter que les intermédiaires réactionnels formés sont plus nombreux et plus concentrés pour la même concentration initiale.

Certaines hypothèses formulées dans ce chapitre pourraient être vérifiées par des mesures complémentaires, comme l'analyse de CO et de CO₂ en réacteur dynamique. Le test d'autres médias photocatalytiques pourrait également permettre de confirmer le rôle de

l'adsorbant dans la limitation de l'émission de sous-produits dans la phase gazeuse, en particulier de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. De même, une étude approfondie des cinétiques et isothermes d'adsorption des composés étudiés permettrait d'accéder à une compréhension plus fine de l'influence de la nature et de la quantité d'adsorbant.

Figures du chapitre IV

Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	157
Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur statique pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	157
Figure 3 - Evolution de $\ln (d[Dec]/dt)$ en fonction de $\ln ([Dec])$ en réacteur statique pour deux conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	158
Figure 4 - Evolution de $\ln ([Dec]_0/[Dec])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) – $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	159
Figure 5 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en décane $[Dec]_0$ au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{dec} = 34-810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10$ mW.cm ⁻²	160
Figure 6 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels et des aires des pics FID des décènes et des décanones durant la dégradation de décane en réacteur statique - $C_0^{dec} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	162
Figure 7 – Schéma général du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du décane ; les étapes sont spécifiées par des chiffres	164
Figure 8 – Schéma réactionnel de l'étape (1) du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du décane ; formation de x-décanones et x-décènes (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)	165
Figure 9 – Schéma réactionnel de l'étape (2) : adsorption dissociative des décanones dans le mécanisme d'oxydation photocatalytique du décane (R_1 et R_2 : chaînes alkyles).....	166
Figure 10 – Schéma réactionnel de l'étape de formation d'alcools et d'aldéhydes à partir de radicaux alkyles (R : chaîne alkyle)	166
Figure 11 – Schéma réactionnel de l'étape (3) : dissociation des décènes dans le mécanisme d'oxydation photocatalytique du décane, d'après le mécanisme proposé par Shang et al. [2] (R_1 et R_2 : chaînes alkyles).....	166
Figure 12 – Schéma réactionnel de l'étape (4) : dégradation des aldéhydes formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)	167
Figure 13 – Schéma réactionnel de l'étape (5) : dégradation des acides carboxyliques formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)	168
Figure 14 – Schéma réactionnel de l'étape (6) : dégradation des esters formés durant l'oxydation photocatalytique du décane (R_1 et R_2 : chaînes alkyles)	168
Figure 15 - Evolution de la concentration maximale en propanal (a), en acétaldéhyde (b) et en formaldéhyde (c) en fonction de la concentration initiale en décane lors de l'oxydation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{dec} = 0-810$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	170
Figure 16 - Evolution temporelle des concentrations en 2-butanone (a), en pentanal (b), en acétone (c), en propanal (d), en acétaldéhyde (e) et en formaldéhyde (f) lors de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{dec} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[H_2O] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	172

Figure 17 - Evolution des concentrations maximales en acétaldéhyde (a) et en formaldéhyde (b) en fonction de la concentration initiale en décane en réacteur statique - $C_0^{\text{déc}} = 0-810$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	173
Figure 18 – Evolution temporelle de la concentration en CO_2 durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	174
Figure 19 – Evolution temporelle de la vitesse de formation de CO_2 durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	175
Figure 20 – Evolution temporelle de CO durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	176
Figure 21 - Evolution temporelle du rapport $[\text{CO}_2]/[\text{CO}]$ durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique- $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	177
Figure 22 - Contributions du décane, de CO, de CO_2 et des intermédiaires réactionnels identifiés et non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	178
Figure 23- Contributions des intermédiaires réactionnels gazeux identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{déc}} = 800$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	179
Figure 24 - Evolution temporelle de la concentration en décane au cours de sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique - $C_0^{\text{déc}} = 740$ et 625 ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	181
Figure 25 - Evolution de $\ln (d[\text{Déc}]/dt)$ en fonction de $\ln ([\text{Déc}])$ en réacteur dynamique – $C_0^{\text{déc}} = 740$ et 625 ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	182
Figure 26 - Evolution de $\ln ([\text{Déc}]/[\text{Déc}])$ en fonction de la durée de l'irradiation t au cours de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique – $C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	182
Figure 27 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique du décane en réacteur dynamique - $C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	185
Figure 28 - Evolution de la concentration du décane en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée, en réacteur statique ($C_0^{\text{déc}} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$) et en réacteur dynamique ($C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$)	186
Figure 29 – Evolution de la concentration de l'éthanol (a), du butanal (b), du propanal (c), de l'acétaldéhyde (d), du formaldéhyde (e) et de l'acétone (f) en fonction de la durée de l'irradiation adimensionnée durant la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique ($C_0^{\text{déc}} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$) et en réacteur dynamique ($C_0^{\text{déc}} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$)	187

Tableaux du chapitre IV

Tableau 1 – Pseudo-ordres n et constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique – $C_0^{D\acute{e}c} = 34-810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10$ mW.cm ⁻²	159
Tableau 2 - Constantes de réaction apparentes k_{app} pour la dégradation photocatalytique du décane en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{D\acute{e}c} = 34-810$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10$ mW.cm ⁻²	160
Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation du décane et durée d'irradiation correspondant à leur concentration maximale en réacteur statique- $C_0^{d\acute{e}c} = 810$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	161
Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés et durée d'irradiation correspondant à leur concentration maximale lors de la dégradation du décane en réacteur dynamique - $C_0^{d\acute{e}c} = 740$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8$ Nm ³ .h ⁻¹ ; $I = 0,5-0,7$ mW.cm ⁻² ...	184

Références du chapitre IV

1. Kirchner, S., et al., Campagne Nationale Logements: Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), 2007.
2. Shang, J., Y. Du, and Z. Xu, *Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂*. Chemosphere, 2002. **46**(1): p. 93-99.
3. Boulamanti, A.K. and C.J. Philippopoulos, *Photocatalytic degradation of C₅-C₇ alkanes in the gas-phase*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(20): p. 3168-3174.
4. Xie, C., et al., *Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **217**(1-2): p. 193.
5. Twesme, T.M., et al., *Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO₂-TiO₂ supported thin films*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **64**(3-4): p. 153-160.
6. Zhang, P. and J. Liu, *Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **167**(2-3): p. 87.
7. Raillard, C., et al., *TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **59**(3-4): p. 213.
8. Djeghri, N., et al., *Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1974. **58**: p. 185-193.
9. Djeghri, N. and S.J. Teichner, *Heterogeneous photocatalysis: The photooxidation of 2-methylbutane*. Journal of Catalysis, 1980. **62**(1): p. 99-106.
10. Hägglund, C., B. Kasemo, and L. Österlund, *In Situ Reactivity and FTIR Study of the Wet and Dry Photooxidation of Propane on Anatase TiO₂*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(21): p. 10886-10895.
11. Peral, J. and D.F. Ollis, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*. Journal of Catalysis, 1992. **136**(2): p. 554-565.
12. Coronado, J.M., et al., *Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species*. Journal of Catalysis, 2003. **219**(1): p. 219.
13. Vincent, G., P.M. Marquaire, and O. Zahraa, *Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **197**(2-3): p. 177.
14. Henderson, M.A., *Ethyl radical ejection during photodecomposition of butanone on TiO₂(1 1 0)*. Surface Science, 2008. **602**(20): p. 3188-3193.
15. Vincent, G., et al., *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **191**(1): p. 42.
16. Hernández-Alonso, M.D., et al., *Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO₂-ZrO₂ thin films*. Catalysis Today, 2009. **143**(3-4): p. 364.
17. Mattsson, A. and L. Osterlund, *Adsorption and Photoinduced Decomposition of Acetone and Acetic Acid on Anatase, Brookite, and Rutile TiO₂ Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C. **114**(33): p. 14121.

18. Xu, W. and D. Raftery, *In Situ Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Acetone Photocatalytic Oxidation on Titanium Oxide Surfaces*. Journal of Catalysis, 2001. **204**(1): p. 110.
19. Henderson, M.A., *Effect of coadsorbed water on the photodecomposition of acetone on TiO₂(110)*. Journal of Catalysis, 2008. **256**(2): p. 287.
20. Raillard, C., et al., *Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(3): p. 425.
21. Raillard, C., et al., *Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone over sol-gel and commercial TiO₂ for the improvement of indoor air*. Water Science & Technology, 2006. **53**(11): p. 107-115.
22. Attwood, A.L., et al., *Identification of a Surface Alkylperoxy Radical in the Photocatalytic Oxidation of Acetone/O₂ over TiO₂*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(11): p. 1779.
23. Chuang, C.-C., et al., *FTIR Study of Adsorption and Reactions of Methyl Formate on Powdered TiO₂*. Journal of Catalysis, 1999. **185**(2): p. 423-434.
24. Lukaski, A.C. and D.S. Muggli, *Photocatalytic oxidation of methyl formate on TiO₂: a transient DRIFTS study*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(2): p. 250-261.
25. Piera, E., et al., *TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol*. Catalysis Today, 2002. **76**(2-4): p. 259-270.
26. Ohno, T., et al., *TiO₂-Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H₂O₂ under Visible Light*. Journal of Catalysis, 2001. **204**(1): p. 163.
27. Obuchi, E., et al., *Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(10): p. 1525-1530.
28. Sopyan, I., et al., *An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996. **98**(1-2): p. 79-86.
29. Ye, X., et al., *Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **183**(1-2): p. 35-40.
30. Kominami, H., H. Sugahara, and K. Hashimoto, *Photocatalytic selective oxidation of methanol to methyl formate in gas phase over titanium(IV) oxide in a flow-type reactor*. Catalysis Communications, 2010. **11**(5): p. 426-429.
31. Nimlos, M.R., et al., *Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(10): p. 3102-3110.
32. Muggli, D.S. and J.L. Falconer, *Parallel Pathways for Photocatalytic Decomposition of Acetic Acid on TiO₂*. Journal of Catalysis, 1999. **187**(1): p. 230-237.
33. Benoit-Marquié, F., et al., *VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst: Part I: 1-butanol and 1-butylamine*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. **132**(3): p. 225-232.
34. Guillard, C., et al., *Evaluation of 1-octanol degradation by photocatalysis and ultrasound using SPME*. Water Research, 2002. **36**(17): p. 4263-4272.
35. Augugliaro, V., et al., *Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **20**(1): p. 15.
36. Rosseler, O., *Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
37. Thevenet, F., et al., *Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(3-4): p. 813.

38. Alberici, R.M. and W.F. Jardim, *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14**(1-2): p. 55.
39. Zhang, M., et al., *Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO₂/SiO₂ photocatalyst using a fluidized bed reactor*. Chemosphere, 2006. **64**(3): p. 423.



Chapitre V

Dégradation photocatalytique du
trichloréthylène à l'échelle de la
ppb

Table des matières

V.A	Introduction.....	201
V.B	Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique.....	202
V.B.1	Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur statique	202
V.B.1.a	Etude des profils de disparition du trichloréthylène en réacteur statique.....	202
V.B.1.b	Etude cinétique de la disparition du trichloréthylène en réacteur statique	204
V.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique.....	206
V.B.2.a	Nature et profils temporels des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique....	206
V.B.2.b	Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène.....	209
V.B.3	Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique .	212
V.B.4	Etude de la minéralisation de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	213
V.B.4.a	Etude du profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique.....	214
V.B.4.b	Etude des profils de formation de CO ₂ lors de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique.....	215
V.B.4.c	Etude de la minéralisation du trichloréthylène en CO et CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique	216
V.B.4.d	Profil de formation de HCl au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique.....	217
V.B.5	Bilans matière de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique	218
V.B.5.a	Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique.....	218
V.B.5.b	Bilan chlore de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique.....	221
V.B.6	Conclusion.....	222
V.C	Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique	223
V.C.1	Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur dynamique.....	223
V.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en condition dynamique	225
V.C.3	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique.....	227
V.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb	227

V.A Introduction

Le troisième composé modèle de cette étude est le trichloréthylène. Il fait partie des principaux représentants de la famille des hydrocarbures chlorés dans l'air intérieur, avec le tétrachloroéthylène. De nombreuses études traitent de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène mais à des concentrations élevées, supérieures à la ppm ; les intermédiaires réactionnels et le mécanisme réactionnel sont donc bien connus, mais seulement pour des concentrations initiales en trichloréthylène supérieures à la ppm (cf chapitre I). L'objectif pour ce troisième composé est d'étudier sa dégradation photocatalytique à l'échelle de la ppb. Cela inclut le suivi de la concentration du trichloréthylène, de celles des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse, en particulier celle du phosgène, et des concentrations de CO, CO₂ et HCl. Un mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en sera déduit. En réacteur statique, l'influence de la concentration initiale et de l'humidité relative sera étudiée. En réalisant des expériences similaires en réacteur dynamique, des résultats complémentaires ont été obtenus et seront utilisés pour comparer la dégradation photocatalytique du trichloréthylène dans deux réacteurs différents. Le réacteur dynamique permettra également d'étudier l'influence du débit d'air sur la dégradation du trichloréthylène à l'échelle de la ppb.

Ce chapitre se divise en une première partie consacrée à l'étude en réacteur statique et une seconde partie à l'étude en réacteur dynamique. Dans la première partie du chapitre, dans un premier temps, la disparition du trichloréthylène en réacteur statique et l'influence de l'humidité relative et de la concentration initiale du trichloréthylène sur cette disparition seront abordées. Pour cette première partie sur l'étude en réacteur statique, les concentrations en trichloréthylène ont été variées de 100 à 570 ppb et l'humidité relative a été fixée à 0 % ([H₂O] = 10 ppm) et 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm). Puis, nous présenterons les profils de formation des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse, sous air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) car c'est le cas qui se rapproche le plus de la réalité. Les effets de l'humidité relative et de la concentration initiale en trichloréthylène sur la formation des intermédiaires réactionnels seront ensuite présentés. Enfin, les mesures de CO, CO₂ et HCl effectuées en air sec et en air humide (CO uniquement en air sec) seront présentées puis utilisées pour établir un bilan carbone de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en air sec en réacteur statique. Ceci clôturera cette première partie du chapitre.

La seconde partie de ce chapitre, consacrée à l'étude en réacteur dynamique, présentera également le profil de disparition du trichloréthylène et les profils de formation des intermédiaires réactionnels en phase gazeuse. Contrairement à l'étude en réacteur statique, cette étude a été réalisée avec (i) une seule concentration initiale en trichloréthylène de 557 ppb, une concentration relativement élevée choisie afin d'augmenter les quantités d'intermédiaires réactionnels formées, et (ii) une seule humidité relative de 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm), afin de se placer dans des conditions les plus proches possibles de l'air intérieur. Dans cette partie, les résultats en réacteur dynamique seront comparés à ceux obtenus en réacteur statique afin de conclure sur l'influence de la configuration du réacteur sur la dégradation du trichloréthylène et sur la formation des intermédiaires réactionnels.

V.B Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique

V.B.1 Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur statique

V.B.1.a Etude des profils de disparition du trichloréthylène en réacteur statique

Afin d'étudier la cinétique de dégradation du trichloréthylène, plusieurs expériences de photocatalyse ont été réalisées avec trois concentrations initiales en trichloréthylène différentes (environ 100, 280 et 550 ppb) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm). Durant ces expériences, la concentration en trichloréthylène a été suivie pendant 4 à 6 h. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 1 pour les dégradations réalisées en air sec (a) et en air humide (b). Quelles que soient la concentration initiale et l'humidité relative, le profil de disparition du trichloréthylène a toujours une forme sigmoïde : une dégradation qui commence dès le début de l'irradiation mais qui s'accélère très rapidement pour se terminer en moins de 4 heures. Cette accélération engendre un raccourcissement de la durée d'irradiation nécessaire à l'élimination totale du trichloréthylène par rapport aux profils de dégradation observés pour le décane et le toluène. Young et al. observent également que la dégradation du trichloréthylène est plus rapide que celle du toluène [1]. De même, Kim et Hong observent des vitesses de dégradation du trichloréthylène 4 fois plus élevées par rapport à celles du méthanol et de l'acétone, et 20 fois plus élevées par rapport à celles du toluène [2]. Ces études ont été réalisées avec des concentrations initiales en COV comprises entre 100 et 400 ppm. Nos résultats montrent donc qu'avec des concentrations 1000 fois inférieures, le trichloréthylène a toujours une vitesse de dégradation supérieure à celles de composés de familles chimiques différentes.

Young et al. travaillent avec une alimentation continue en toluène et en trichloréthylène et observent que la conversion du toluène diminue après une heure d'expérience tandis que celle du trichloréthylène reste constante pendant 24 heures [1]. Ils attribuent cette différence à l'action des radicaux Cl^{\bullet} qui se forment au cours de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène et réagissent avec lui et qui permettent une meilleure dégradation du trichloréthylène et des intermédiaires réactionnels. Nous pouvons donc suggérer que ces radicaux Cl^{\bullet} participent également à augmenter la vitesse de dégradation du trichloréthylène par rapport à d'autres composés tels que le décane ou le toluène.

Pour chaque point des profils de disparition du trichloréthylène, un taux de conversion du trichloréthylène a été calculé. L'évolution temporelle du taux de conversion pour chacune des expériences est tracée sur la Figure 2. Ces données montrent que l'augmentation du taux de conversion dépend à la fois de la concentration initiale et de l'humidité. En effet, (i) le taux de conversion augmente plus rapidement en air sec qu'en air humide (voir partie suivante V.B.1.b sur l'étude cinétique de la dégradation du trichloréthylène). (ii) Il augmente également plus rapidement avec des concentrations initiales en trichloréthylène de 280 ppb et 550 ppb qu'avec une concentration initiale de 100 ppb. Cette tendance est contraire à ce qui a

été observé pour le décane et le toluène, pour lesquels le taux de conversion évoluait inversement proportionnellement à la concentration initiale en COV.

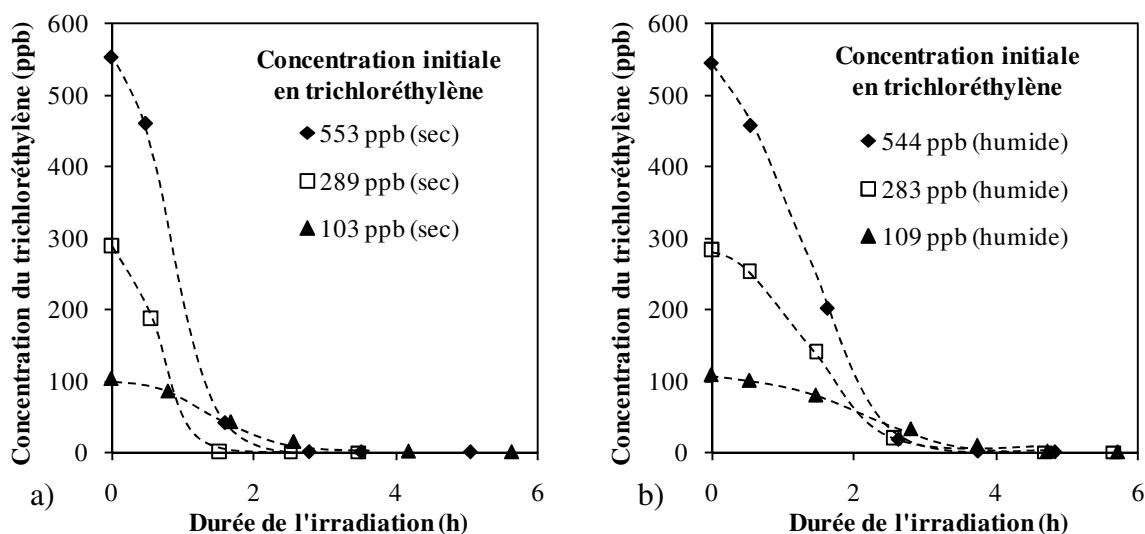


Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en trichloréthylène au cours de sa dégradation photocatalytique pour différentes concentrations initiales en trichloréthylène et pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ([H₂O] = 10 ppm) ; b) en air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

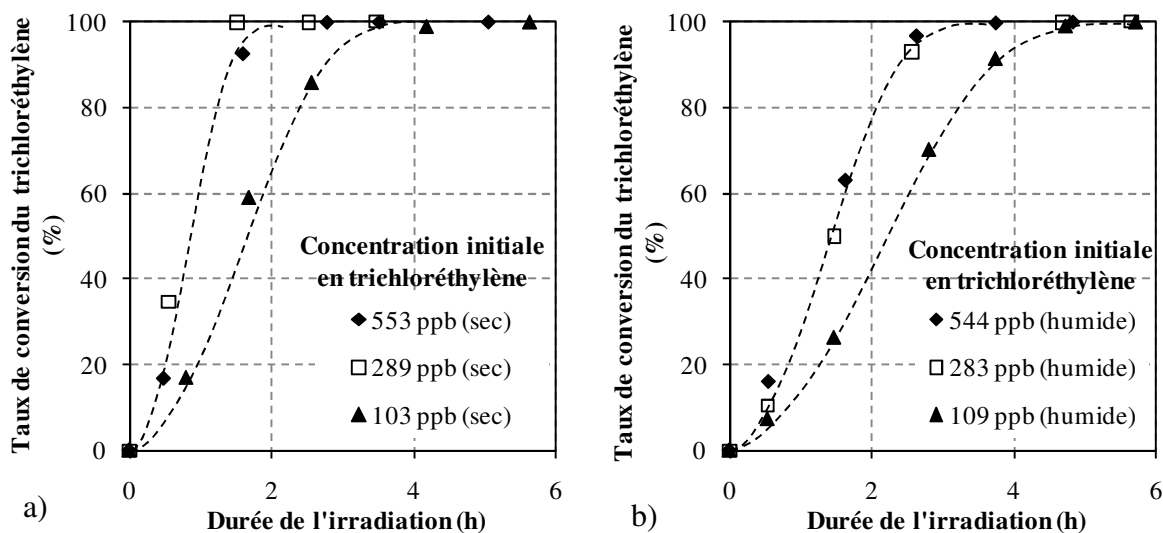


Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du trichloréthylène au cours de sa dégradation photocatalytique pour différentes concentrations initiales en trichloréthylène et pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ([H₂O] = 10 ppm) ; b) en air humide ([H₂O] = 13 000 ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

V.B.1.b Etude cinétique de la disparition du trichloréthylène en réacteur statique

Les profils de disparition du trichloréthylène sont différents de ceux du décane et du toluène. La dégradation n'obéit visiblement pas à une cinétique de premier ordre apparent, telle qu'énoncée dans la partie III.B.1. Afin de montrer la particularité du profil de dégradation du trichloréthylène, l'évolution de la vitesse de dégradation du trichloréthylène $d[TCE]/dt$ en fonction de la durée de l'irradiation a été tracée. Elle est représentée sur la Figure 3.

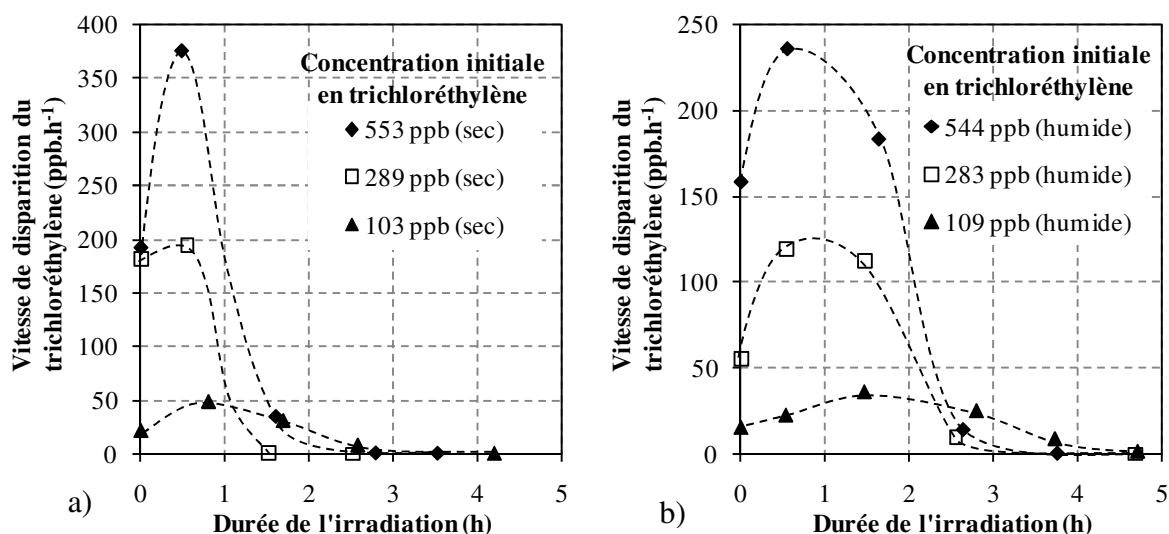


Figure 3 - Evolution de $d[TCE]/dt$ en fonction de la durée d'irradiation pour plusieurs concentrations initiales en trichloréthylène et pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103\text{-}553$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Cette figure montre que la vitesse de dégradation augmente jusqu'à une durée d'irradiation comprise entre 30 min et 1 h 30 selon la concentration initiale en trichloréthylène, puis diminue jusqu'à la dégradation totale du trichloréthylène. Ces profils de vitesse sont différents de ceux du toluène et du décane. En effet, pour ces deux premiers composés modèles, les vitesses instantanées de dégradation diminuaient continuellement au cours de l'irradiation. Ces profils distincts entre trichloréthylène et toluène ou décane peuvent être expliqués par la différence de réactivité des composés, notamment au niveau des étapes d'initiation des mécanismes réactionnels. La dégradation des deux premiers COV modèles est initiée par l'élimination d'un atome d'hydrogène par des radicaux HO[•]. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre I sur l'étude bibliographique, le trichloréthylène est aussi attaqué par les radicaux HO[•], mais, contrairement au cas du toluène et du décane, ce radical s'additionne sur la molécule de trichloréthylène et un radical Cl[•] est produit. Ce radical peut ensuite réagir avec le trichloréthylène. D'après la NIST Kinetic Database, les constantes de vitesse des réactions entre le trichloréthylène et le radical HO[•] et entre le trichloréthylène et le radical Cl[•] sont respectivement de $2,2 \cdot 10^{-12}$ et $7,5 \cdot 10^{-11}$ [3]. La réaction entre le trichloréthylène et le radical Cl[•] présente donc une constante de vitesse 20 fois plus élevée que celle entre le

trichloréthylène et le radical HO^\bullet . Plusieurs études rapportent également que la dégradation photocatalytique du trichloréthylène procède majoritairement par la réaction avec les radicaux Cl^\bullet [4, 5]. Durant nos expériences, la vitesse de dégradation du trichloréthylène, élevée par rapport à celles du décane et du toluène, peut donc s'expliquer par la vitesse élevée de réaction entre le trichloréthylène et le radical Cl^\bullet . L'accélération de la dégradation du trichloréthylène au début de la dégradation est liée au fait qu'en début d'expérience, seuls les radicaux HO^\bullet sont présents et que les radicaux Cl^\bullet se forment progressivement et accélèrent la réaction d'élimination du trichloréthylène.

La Figure 3 montre également que, sur la gamme de concentrations étudiée 100-550 ppb, les vitesses de dégradation du trichloréthylène sont environ 1,5 fois supérieures en air sec qu'en air humide. Ou et Lo [6] et Li Puma et al. [4] avaient également observé cette tendance pour des concentrations respectives de 80 ppm et 1 ppm et des gammes d'humidité relative de l'ordre de 10-90 %. Nos résultats confirment donc l'effet inhibiteur de l'humidité sur la dégradation photocatalytique du trichloréthylène pour la gamme de concentrations 100-550 ppb. Deux hypothèses peuvent expliquer l'effet de l'humidité relative sur la vitesse de dégradation du trichloréthylène :

- (i) La capacité d'adsorption du trichloréthylène à la surface de TiO_2 est diminuée sous air humide, en raison d'une compétition d'adsorption avec l'eau [6].
- (ii) En air humide, la quantité de certaines espèces augmente : H_2O , HO^\bullet , H^+ , HO^- . Il est envisageable que ces espèces réagissent avec les radicaux Cl^\bullet et l'empêchent de réagir avec le trichloréthylène. La quantité de radicaux Cl^\bullet disponible pour réagir avec le trichloréthylène pourrait ainsi être réduite sous air humide, ce qui aurait pour effet de diminuer la vitesse de dégradation du trichloréthylène.

La Figure 4 représente l'évolution de la vitesse maximale de dégradation du trichloréthylène en fonction de la concentration initiale en trichloréthylène. Elle montre qu'en air sec comme en air humide, la vitesse maximale de dégradation du trichloréthylène est proportionnelle à la concentration initiale en trichloréthylène, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.

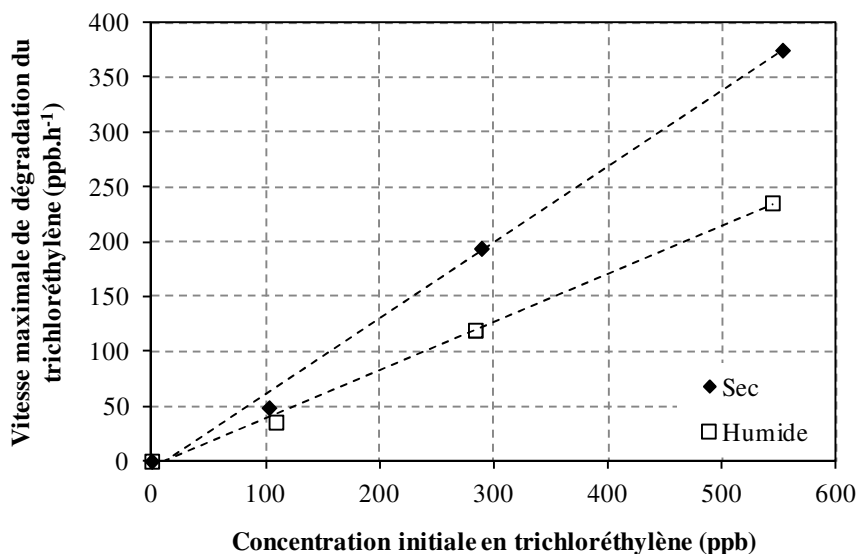


Figure 4 – Evolution de la vitesse maximale de dégradation du trichloréthylène en fonction de la concentration initiale en trichloréthylène en réacteur statique en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103\text{-}553$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

V.B.2 Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique

V.B.2.a Nature et profils temporels des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique

Au cours de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène, 5 intermédiaires réactionnels ont été identifiés : le phosgène, le chlorométhane, le chloroéthane, le dichlorométhane et le trichlorométhane. Le phosgène, le dichlorométhane et le trichlorométhane ont déjà été identifiés comme intermédiaires réactionnels, mais à partir de concentrations initiales en trichloréthylène supérieures à la ppm [7-12]. Notre étude permet donc de confirmer la formation de ces composés à l'échelle de la ppb et d'identifier deux autres intermédiaires chlorés, le chlorométhane et le chloroéthane. Le chlorure de dichloroacétyl (DCAC), qui est généralement, avec le phosgène, le principal intermédiaire réactionnel, n'a pas été détecté [6-8] (cf partie I sur l'étude bibliographique). Deux hypothèses peuvent expliquer cette absence : (i) il est présent en phase adsorbée principalement sous forme d'acide dichloroacétique (DCAA) et d'anion dichloroacétate [13, 14] ; (ii) les moyens analytiques mis en œuvre n'étaient pas adaptés pour pouvoir le détecter.

Les profils temporels du chlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane sont représentés sur la Figure 5. Celui du chloroéthane n'est pas représenté car il n'était pas interprétable en raison des faibles concentrations mesurées, inférieures à 0,5 ppb. Il apparaît que la formation des intermédiaires représentés sur la Figure 5 est continue sur plus de 21 h. Comme nous l'avons vu précédemment, le trichloréthylène est totalement éliminé en moins de 5 h. Par conséquent, les intermédiaires réactionnels qui sont observés en phase gazeuse pendant plus de 21 h proviennent de la dégradation d'autres espèces non identifiées (en phase

gazeuse ou en phase adsorbée) et non directement du trichloréthylène lui-même. Les profils de concentration du dichlorométhane et du trichlorométhane sont particuliers car ils comportent 3 phases : (i) une rapide augmentation de leurs concentrations au cours des deux premières heures, (ii) une stagnation voire une légère diminution de leurs concentrations entre 2 h et 5 h, (iii) une nouvelle augmentation de leurs concentrations jusqu'à la fin de l'expérience, après 21 h d'irradiation. La phase de stagnation entre 2 h et 5 h intervient à la fin de la dégradation du trichloréthylène ; cela peut indiquer une modification dans le mécanisme de formation du dichlorométhane et du trichlorométhane. Ce point sera discuté dans la partie suivante V.B.2.b sur le mécanisme réactionnel de dégradation du trichloréthylène.

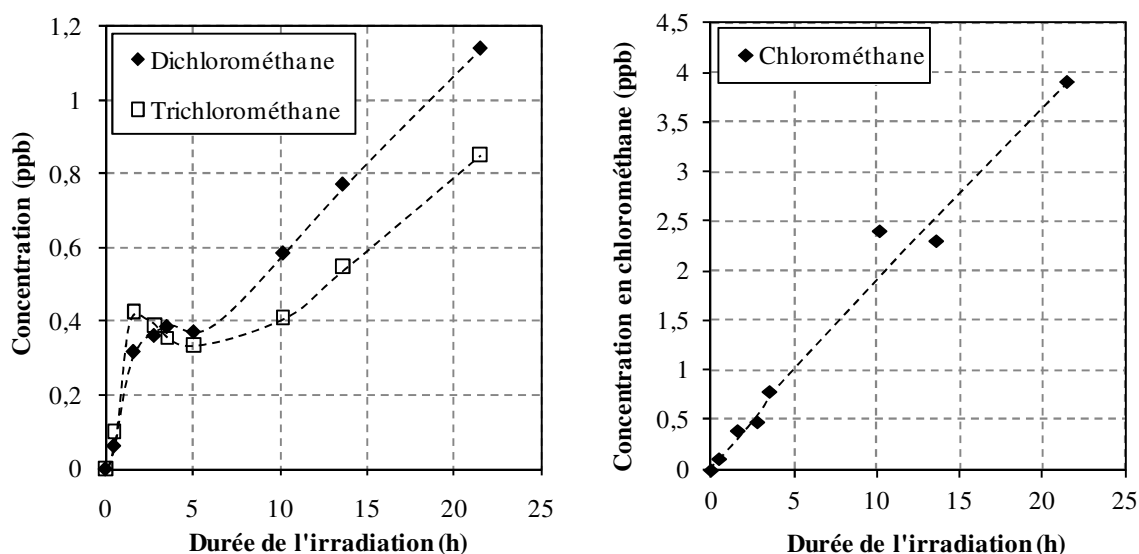


Figure 5 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels durant la dégradation du trichloréthylène en réacteur statique – $C_0^{\text{TCE}} = 553$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; I = 7-11 mW.cm⁻²

Une attention particulière a été portée à la mesure du phosgène car, avec des concentrations initiales en trichloréthylène supérieures à la ppm, il est souvent retrouvé comme sous-produit majoritaire de la dégradation du trichloréthylène, avec le chlorure de dichloroacétyle (DCAC) [6-8] (cf partie I sur l'étude bibliographique). Le profil de formation du phosgène lors de la dégradation de 553 ppb de trichloréthylène en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) est représenté sur la Figure 7. Les concentrations sont accompagnées de barres d'erreur dont les valeurs ont été calculées selon la dispersion des points d'étalonnage et des blancs de cartouche. Le profil obtenu montre que le phosgène est toujours un intermédiaire majoritaire pour des concentrations initiales en trichloréthylène de l'ordre de la ppb. En effet, (i) son profil de concentration indique qu'il se forme continûment sur les 21 h d'expérience. Comme les intermédiaires réactionnels précédemment évoqués, il se formerait donc à partir d'autres intermédiaires et non du trichloréthylène lui-même. Le même profil a déjà été observé pour le phosgène par plusieurs auteurs mais en présence de concentrations initiales en trichloréthylène comprises entre 350 ppm et 7 200 ppm [7, 8, 12, 15]. (ii) De plus, avec une vitesse de formation de 40 ppb par heure, la concentration atteint 180 ppb après 21 h d'irradiation. Sa concentration est alors 50 fois supérieure à celle du chlorométhane et le rapport $[\text{phosgène}]/[\text{TCE}]_0$ atteint 33 %. Mohseni présente des rapports $[\text{phosgène}]/[\text{TCE}]$ compris

entre 30 et 90 % selon la concentration initiale du trichloréthylène sur la gamme 10-600 ppm [8]. Le rapport [phosgène]/[TCE] obtenu ici pour une concentration initiale en trichloréthylène de 553 ppb est dans le même ordre de grandeur que ceux obtenus à des concentrations supérieures à la ppm. Les quantités de phosgène formées seraient par conséquent proportionnelles à la concentration initiale du trichloréthylène sur la gamme de concentrations 0,5-600 ppm. Joung et al. rapportent qu'une partie du phosgène est chimisorbée à la surface de TiO_2 suivant le mécanisme représenté sur la Figure 6 [16]. Sous sa forme chimisorbée, le phosgène participe à accélérer la dégradation du trichloréthylène, probablement par le biais de l'atome d'oxygène qui se trouve à l'extrémité de sa structure. Se formant dans des quantités importantes, le phosgène est donc une espèce active qui permet d'expliquer la vitesse élevée de dégradation du trichloréthylène, au même titre que les radicaux Cl^\bullet .

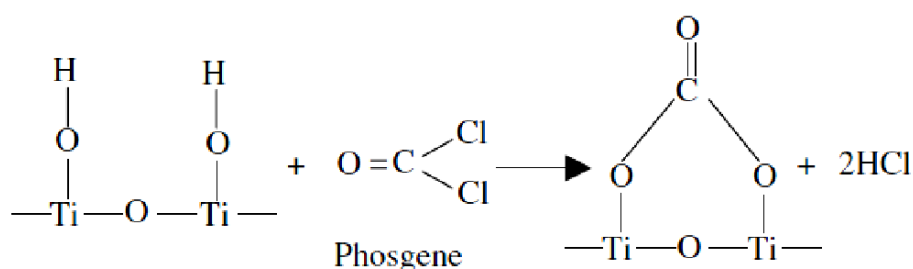


Figure 6 - Mécanisme de chimisorption du phosgène sur TiO_2 - D'après Joung et al. [16]

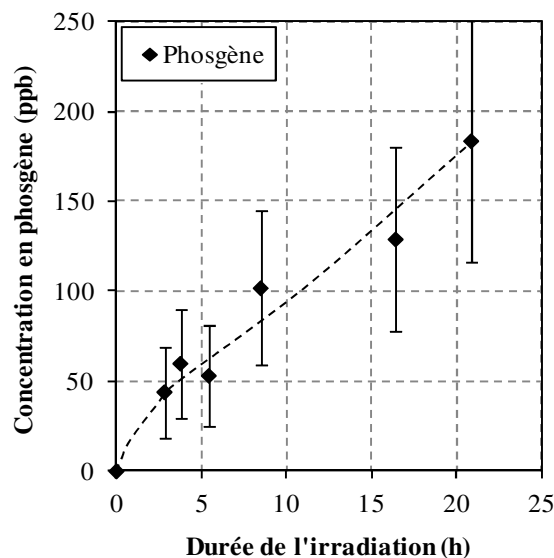


Figure 7 - Evolution temporelle de la concentration en phosgène durant la dégradation du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 553 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 0 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

V.B.2.b Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène

Sur la base des profils temporels du trichloréthylène et des intermédiaires réactionnels et des études antérieures, nous proposons ici un mécanisme réactionnel décrivant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb. Pour résumer ce mécanisme réactionnel, les étapes principales ont été schématisées sur la Figure 8. Chaque étape est ensuite explicitée.

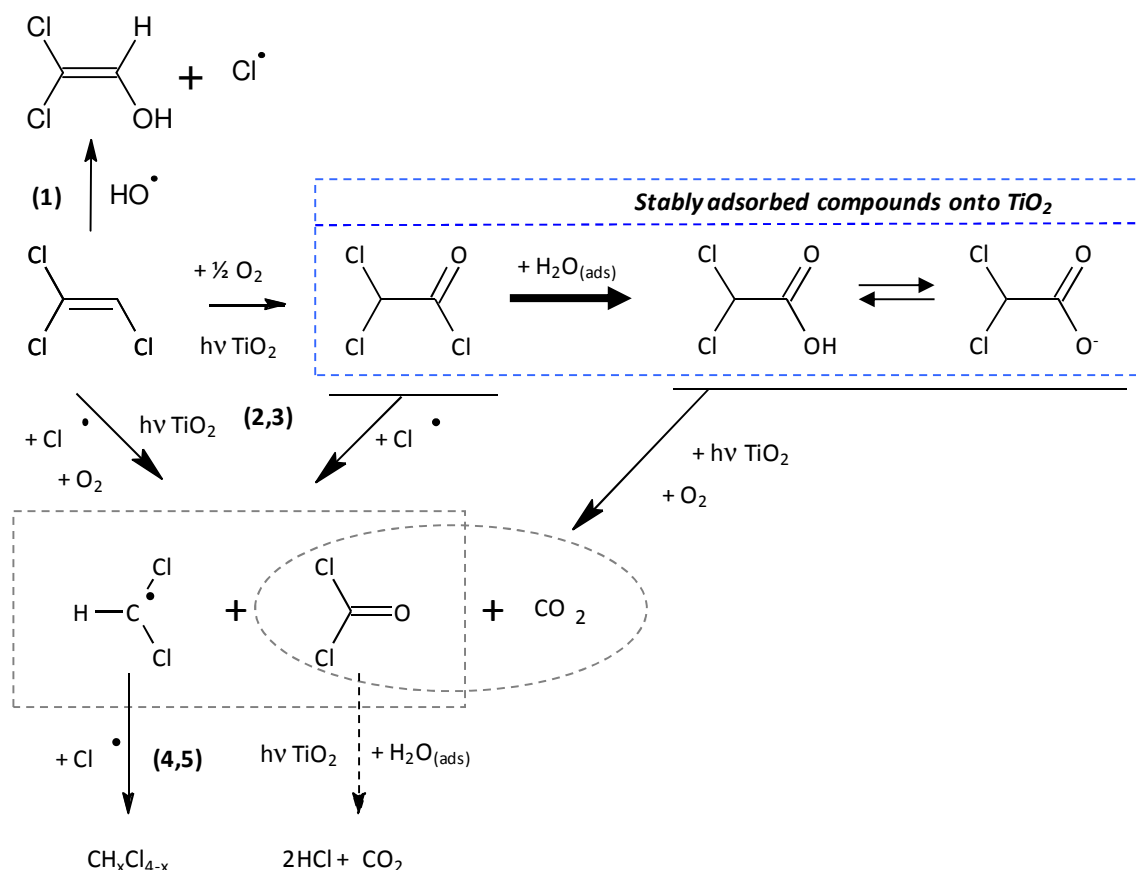


Figure 8 - Schéma récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène - Chaque étape est représentée par un chiffre

Étape (1) : comme nous l'avons déduit des études antérieures et du profil de disparition du trichloréthylène dans la partie V.B.1.b, l'étape (1) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène consiste en une initiation par les radicaux HO^\bullet , suivant la réaction représentée sur la Figure 9.

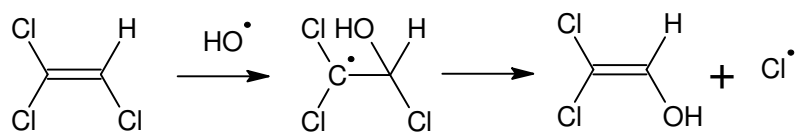


Figure 9 - Schéma réactionnel de l'étape (1) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; initiation par les radicaux HO^\bullet

Etape (2) : la réaction de l'étape (1) permet de générer les radicaux Cl^\bullet qui vont, comme les radicaux HO^\bullet , participer à la dégradation du trichloréthylène lors de l'étape (2) (Figure 10). L'effet cumulé de ces deux radicaux accélère considérablement la dégradation lors de la première heure de réaction. A l'issue de cette réaction, un radical $\text{HC}_2\text{Cl}_4\text{O}^\bullet$ est formé [6, 11, 17].

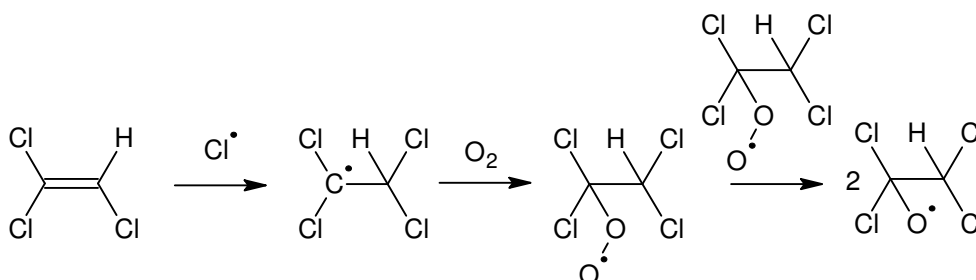


Figure 10 - Schéma réactionnel de l'étape (2) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; initiation par les radicaux Cl^\bullet

Etape (3) : comme le montre la Figure 11, dans une étape (3), le radical $\text{HC}_2\text{Cl}_4\text{O}^\bullet$ peut ensuite : (i) soit perdre un radical Cl^\bullet et se transformer en chlorure de dichloroacétyle (DCAC) qui peut s'adsorber à la surface de TiO_2 en formant l'acide dichloroacétique (DCAA) et l'anion dichloroacétate [13, 14], (ii) soit se scinder en deux parties pour donner le phosgène et un radical HCCl_2^\bullet . Le DCAC, le DCAA et l'anion dichloroacétate peuvent également être dégradés en phosgène, le DCAC formant aussi un radical HCCl_2^\bullet et le DCAA et l'anion dichloroacétate produisant aussi du CO_2 [6, 11, 13, 14]. D'après Sanhueza et al., la voie (i) aboutissant à la formation du DCAC est majoritaire à 90 % [18]. Le phosgène serait donc majoritairement formé par la dégradation du DCAC présent en phase gazeuse ou en phase adsorbée sous forme de DCAA ou d'anion dichloroacétate. Etant donné que la concentration en phosgène en phase gazeuse augmente continuellement au cours de l'irradiation, la dégradation de ces composés est probablement lente.

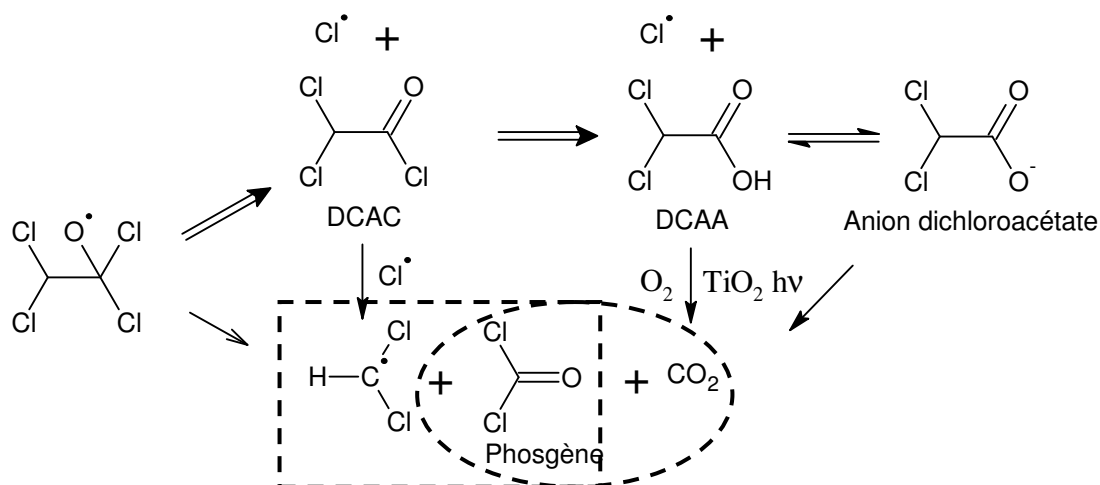


Figure 11 - Schéma réactionnel de l'étape (3) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du DCAC et du phosgène

Etape (4) : le radical HCCl_2^\bullet peut ensuite soit former du trichlorométhane par attaque d'un radical Cl^\bullet ou de dichlore issu principalement de la recombinaison de deux radicaux Cl^\bullet [7, 10], soit former un radical $\text{H}_2\text{CCl}^\bullet$ [6, 19], suivant les réactions de l'étape (4) représentés sur la Figure 12.

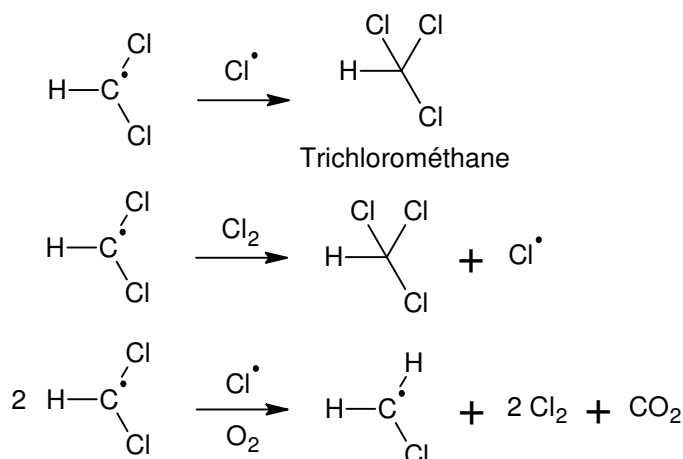


Figure 12 - Schéma réactionnel de l'étape (4) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du radical HCCl_2^\bullet

Etape (5) : dans une étape (5), en réagissant avec un radical Cl^\bullet , le radical $\text{H}_2\text{CCl}^\bullet$ peut former du dichlorométhane, que nous avons détecté. Le même mécanisme peut être envisageable pour expliquer la formation du chlorométhane. Ces réactions sont représentées sur la Figure 13.

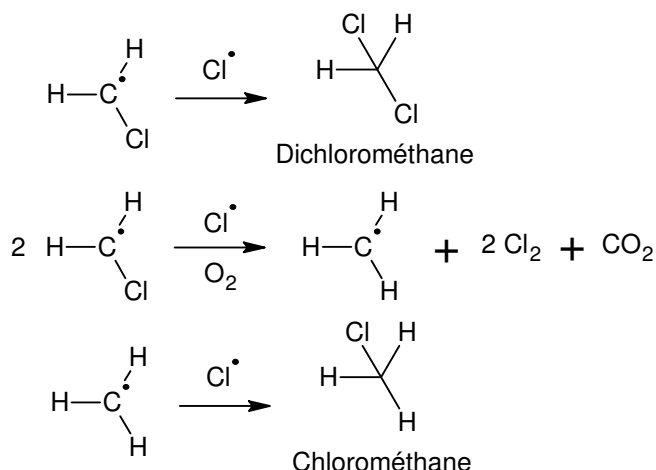


Figure 13 - Schéma réactionnel de l'étape (5) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du dichlorométhane et du chlorométhane

Le chlorométhane, le dichlorométhane et le trichlorométhane sont tous formés à partir du radical HCCl_2^\bullet . Il est possible d'expliquer les différentes phases de formation de ces composés (Figure 5) par le mécanisme de formation du radical HCCl_2^\bullet . En effet, ce radical est produit (i) soit lors de la décomposition directe du trichloréthylène en phosgène, (ii) soit lors de la décomposition du DCAC en phosgène (Figure 11). Les deux voies sont possibles tant

que le trichloréthylène est présent dans le milieu, expliquant ainsi la phase de formation du chlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane entre 0 et 3 h. La seconde voie serait seule responsable de leur seconde phase de formation au-delà de 7 h, étant donné que le trichloréthylène a totalement été éliminé.

Le phosgène, le trichlorométhane, le dichlorométhane et le chlorométhane sont ensuite dégradés en CO, CO₂, HCl et Cl₂, les produits finaux de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène [6, 10]. Ces composés font l'objet d'une étude particulière dans la partie V.B.4.

V.B.3 Influence de l'humidité relative sur les intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en réacteur statique

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la formation des intermédiaires réactionnels, des expériences sous air humide ont été réalisées. Seul le dichlorométhane et le trichlorométhane ont été détectés. Le chlorométhane n'est pas détectable avec la méthode chromatographique utilisée pour l'air humide. Le chloroéthane est détectable avec une limite de détection de 16 ppb mais il n'a pas été identifié sous air humide. Les profils de formation du dichlorométhane et du trichlorométhane pendant les six premières heures d'irradiation sont représentés sur la Figure 14. Cette figure montre que, en présence d'une humidité relative de 50 %, les concentrations en dichlorométhane et trichlorométhane croissent de manière proportionnelle à la concentration initiale du trichloréthylène.

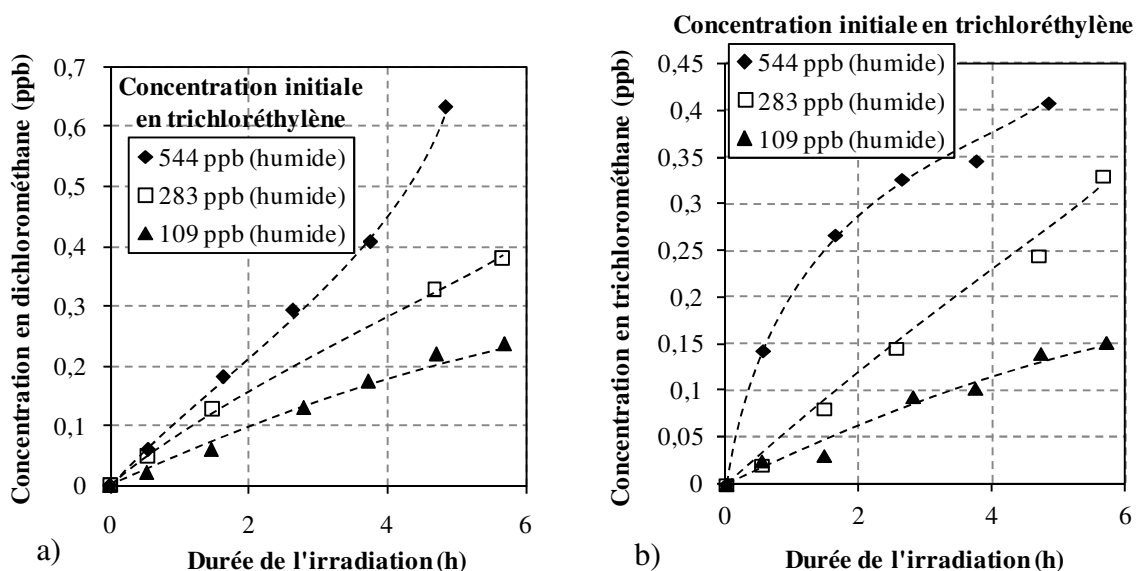


Figure 14 - Evolution temporelle des concentrations en dichlorométhane (a) et en trichlorométhane (b) durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène avec 3 concentrations initiales en trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 109-544$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

Afin de comparer les profils des intermédiaires réactionnels en air sec et en air humide, les profils du dichlorométhane et du trichlorométhane obtenus dans les deux

conditions d'humidité relative ont été représentés sur la Figure 15, pour des expériences réalisées avec des concentrations initiales en trichloréthylène respectives d'environ 100 ppb et 550 ppb. Les profils et les concentrations formées sont très proches, que l'air soit sec ou humide. L'effet de la vapeur d'eau sur la formation de ces intermédiaires réactionnels n'est donc pas significatif sur les six premières heures d'irradiation.

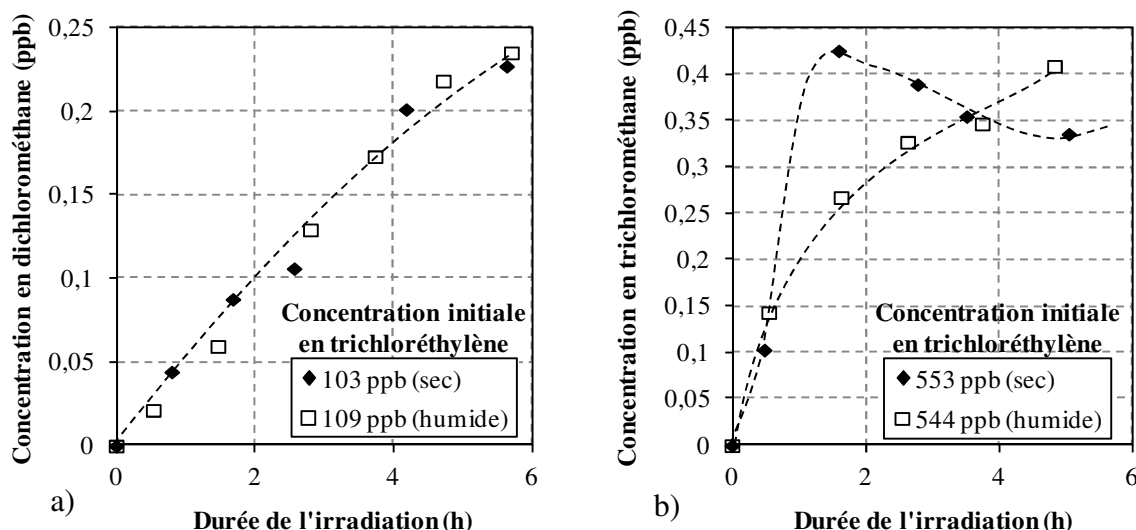


Figure 15 - Evolution temporelle des concentrations en dichlorométhane (a) et en trichlorométhane (b) durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène, en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) et en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 109\text{-}553$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Le phosgène n'a pas été analysé durant les expériences réalisées en air humide. Cependant, il est probable que les quantités de phosgène produites en phase gazeuse seraient inférieures à celles en air sec du fait de sa décomposition au contact de l'eau [20]. Le phosgène étant l'intermédiaire réactionnel précédent la formation de HCl, l'influence de l'humidité relative sur le phosgène pourra être éventuellement confirmée en étudiant l'effet de l'humidité relative sur les profils de formation de HCl.

V.B.4 Etude de la minéralisation de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique

Afin d'étudier la minéralisation du trichloréthylène en réacteur statique, le signal IRTF d'HCl et les concentrations en CO et en CO₂ ont été suivis durant la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène. L'expérience a été réalisée en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) dans le but de déterminer l'influence de l'humidité relative sur la minéralisation du trichloréthylène.

V.B.4.a Etude du profil de formation de CO au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique

CO est le premier composé minéral carboné à apparaître dans le milieu réactionnel. Son profil de formation en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) est représenté sur la Figure 16 sur 30 h d'irradiation. D'après cette figure, la formation de CO ne commence qu'après 1 h d'irradiation, ce qui correspond à la période pendant laquelle le trichloréthylène se dégrade lentement. Après 1 h, la dégradation du trichloréthylène s'accélère. En conséquence, la concentration de CO augmente rapidement et atteint $550 \pm 150 \text{ ppb}$ après 5 h, après la disparition totale du trichloréthylène. Elle reste constante jusqu'à 12 h puis diminue jusqu'à se stabiliser à $50 \pm 50 \text{ ppb}$ à partir de 22 h.

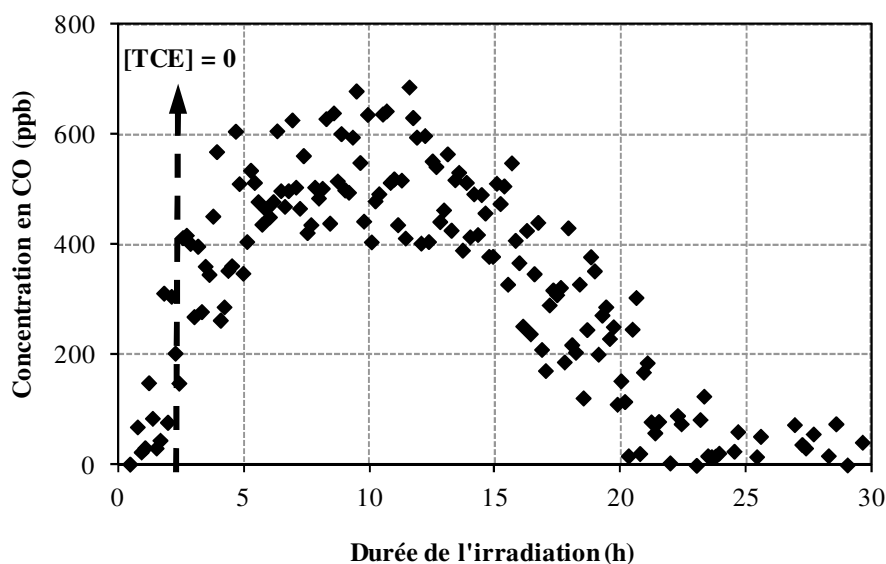


Figure 16 - Evolution temporelle des concentrations en CO durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 0 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La concentration maximale de CO est de 550 ppb. 50 % du trichloréthylène initial est donc converti en CO pour une durée d'irradiation de 5 h. Cette sélectivité en CO est supérieure à celle observée lors des dégradations du toluène et du décane, pour lesquelles la sélectivité en CO était de l'ordre de 10 %. Contrairement au toluène et au décane, le trichloréthylène aboutit donc à la formation transitoire de quantités élevées de CO. Plusieurs études montrent également que le trichloréthylène génère des quantités élevées de CO [11, 21]. Notre étude montre cependant qu'avec une durée d'irradiation suffisante, il est possible d'éliminer le CO, contrairement à ce qui a été observé pour le décane et le toluène.

V.B.4.b Etude des profils de formation de CO₂ lors de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique

La Figure 17 représente l'évolution temporelle pendant 30 h des concentrations en CO₂ durant la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec ([H₂O] = 10 ppm) et en air humide ([H₂O] = 13 000 ppm). CO₂ présente un profil de formation similaire dans les deux conditions d'humidité. Après 15 h d'irradiation, les concentrations de CO₂ sont supérieures en air humide mais la différence est peu significative. La présence d'eau n'a donc pas d'influence sur la formation de CO₂.

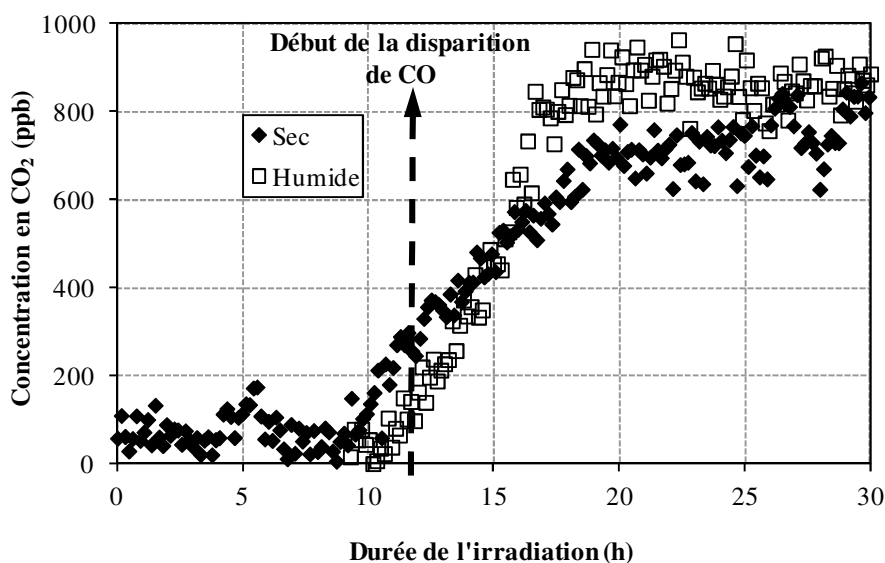


Figure 17 - Evolution temporelle des concentrations en CO₂ durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 550$ ppb ; HR = 0 et 50 % ([H₂O] = 10 et 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm⁻²

D'après les courbes de la Figure 17, la formation de CO₂ comporte trois phases :

- (i) **Entre 0 h et 10 h** : CO₂ n'est pas formé.
- (ii) **Entre 10 h et 18 h** : CO₂ se forme à une vitesse moyenne de 40 ppb par heure et atteint une concentration de 700 ± 150 ppb en air sec et de 900 ± 150 ppb en air humide.
- (iii) **Entre 18 h et 30 h** : CO₂ ne se forme plus et sa concentration est constante.

La formation de CO₂ ne commence qu'à partir de 10 h ; elle ne suit donc pas directement la disparition du trichloréthylène. En revanche, elle semble liée à la disparition de CO. En effet, à 10 h, alors que CO₂ commence à se former, la concentration de CO commence à diminuer. De plus, la formation de CO₂ stoppe à 18 h ; cela correspond au moment où CO a quasiment disparu. Il est donc probable que CO₂ provienne directement de l'oxydation de CO. Cette oxydation de CO en CO₂ n'a pas été observée lors de l'oxydation du décane et du toluène. Elle est donc liée à la nature du COV initial ou à celle d'intermédiaires réactionnels

formés au cours de sa dégradation. Ozaki et al. observent au cours de l'oxydation photocatalytique du *cis*-1,2-dichloroéthylène des profils de formation de CO, CO₂ et phosgène similaires à ceux observés ici pour le trichloréthylène [22]. En effet, comme pour le trichloréthylène, CO se forme en premier puis, alors que CO₂ commence à se former, la concentration de CO diminue jusqu'à totale disparition. La formation du phosgène, quant à elle est continue, même après la disparition du *cis*-1,2-dichloroéthylène. La ressemblance de cette étude avec la nôtre ne s'arrête pas là car les sélectivités en CO, CO₂ et phosgène sont équivalentes à celles que nous avons obtenues pour le trichloréthylène. Afin de comprendre le mécanisme de transformation de CO en CO₂, ils testent la dégradation du CO seul et observent que CO n'est pas converti en CO₂. Au cours de la dégradation photocatalytique du décane et du toluène, aucune conversion de CO en CO₂ n'a été observée. La raison qui en a été donnée est que l'adsorption de CO sur TiO₂ est inexistante si TiO₂ ne présente pas des lacunes d'oxygène (sites Ti³⁺) [23]. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus ici et par Ozaki et al. [22], il est par conséquent supposable que l'adsorption de CO sur TiO₂ serait favorisée lors de la dégradation photocatalytique de composés chlorés, probablement du fait de la présence d'intermédiaires réactionnels chlorés tels que le DCAA ou le phosgène à la surface de TiO₂.

D'autre part, si CO était totalement converti en CO₂, la concentration finale de CO₂ en air sec devrait être de 550 ppb. Or, elle est supérieure de 150 ppb. Il est donc probable que CO₂ se forme non seulement à partir de CO mais également à partir d'autres intermédiaires réactionnels.

V.B.4.c Etude de la minéralisation du trichloréthylène en CO et CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique

En additionnant les concentrations de CO et de CO₂, l'évolution temporelle du taux de minéralisation du trichloréthylène a pu être déterminée. Elle est représentée sur la Figure 18 pour une concentration initiale en trichloréthylène de 550 ppb en air sec ([H₂O] = 10 ppm). D'après cette figure, le taux de minéralisation augmente dès le début de l'expérience jusqu'à 15 h où il atteint 85 ± 15 %. Puis, à 20 h, il commence à diminuer et se stabilise rapidement à 70 ± 10 %. Le taux de minéralisation du trichloréthylène est donc élevé mais il diminue après 20 h, au moment où la concentration de CO diminue encore et celle de CO₂ stagne. A partir de 20 h, CO ne serait donc plus transformé en CO₂. Il est possible que CO reste adsorbé à la surface de TiO₂ en interaction avec les composés chlorés (comme évoqué dans la partie précédente) sans être converti en CO₂.

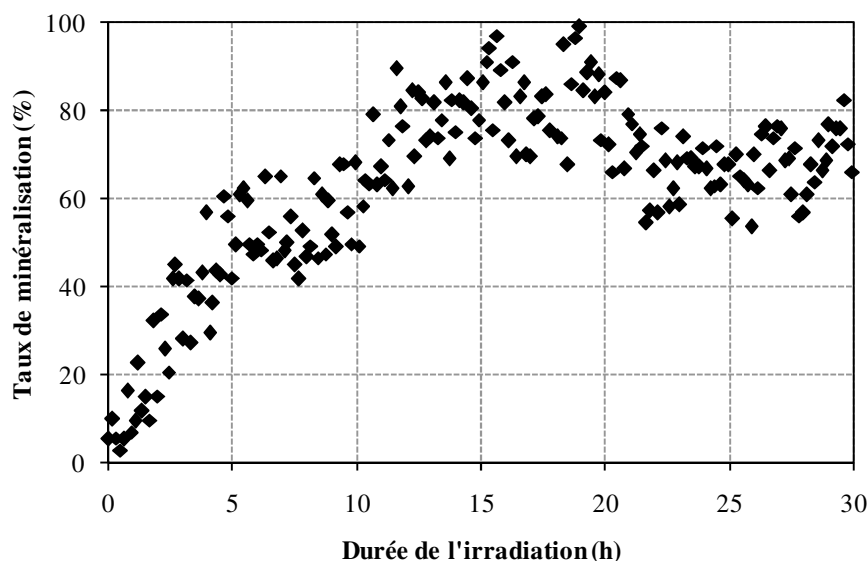


Figure 18 - Evolution temporelle du taux de minéralisation du trichloréthylène durant son oxydation photocatalytique en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$

V.B.4.d Profil de formation de HCl au cours de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en réacteur statique

HCl a également été détecté durant la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) et en air humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm). Il n'a pas pu être étalonné du fait de la difficulté de générer des concentrations stables et reproductibles de HCl à partir du barbotage d'un gaz dans une solution aqueuse concentrée de HCl. Le profil de formation de HCl n'a donc pu être représenté que par l'évolution temporelle de son signal IRTF, sur 30 h d'expérience (Figure 19). Seul un profil en air sec est représenté sur cette figure car HCl n'a pas été détecté en air humide. Cela signifie probablement qu'HCl se dissocie du fait de la présence d'eau adsorbée sur le photocatalyseur ou sur les parois du réacteur en air humide. D'après le profil obtenu en air sec, la formation d'HCl est continue sur les 15 premières heures d'irradiation. Puis sa concentration a un comportement asymptotique. HCl serait donc formé dès le début de la dégradation du trichloréthylène, par exemple lors de la transformation du DCAC en DCAA. Après formation, il ne disparaîtrait pas. Il est néanmoins possible qu'un apport de vapeur d'eau dans l'air pourrait permettre son élimination.

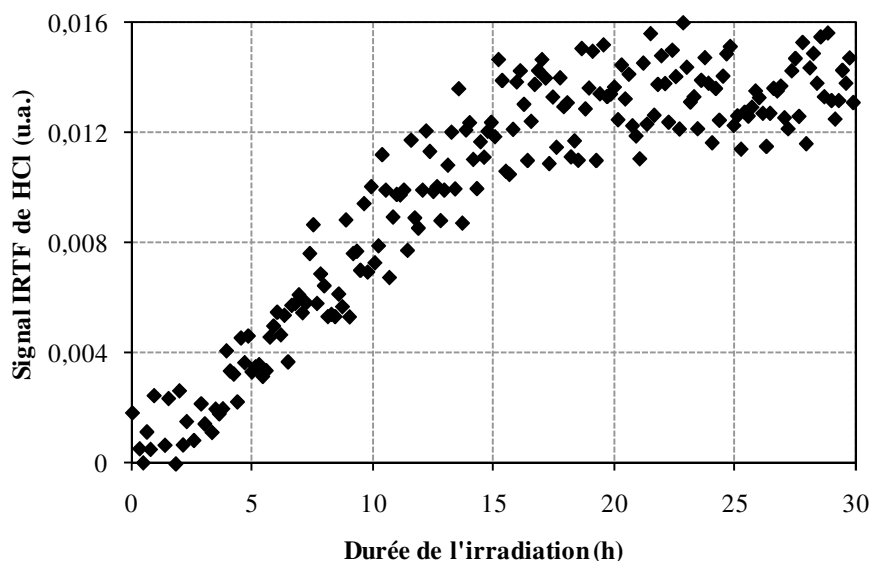


Figure 19 - Evolution temporelle du signal IRTF de HCl durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

V.B.5 Bilans matière de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique

Grâce aux profils temporels des concentrations des différents composés carbonés et chlorés mesurés et présentés précédemment, des bilans carbone et chlore de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec ont été dressés.

V.B.5.a Bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique

La Figure 20 représente les contributions du trichloréthylène, de CO, de CO₂, du phosgène et des intermédiaires réactionnels non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) pour plusieurs durées d'irradiation différentes.

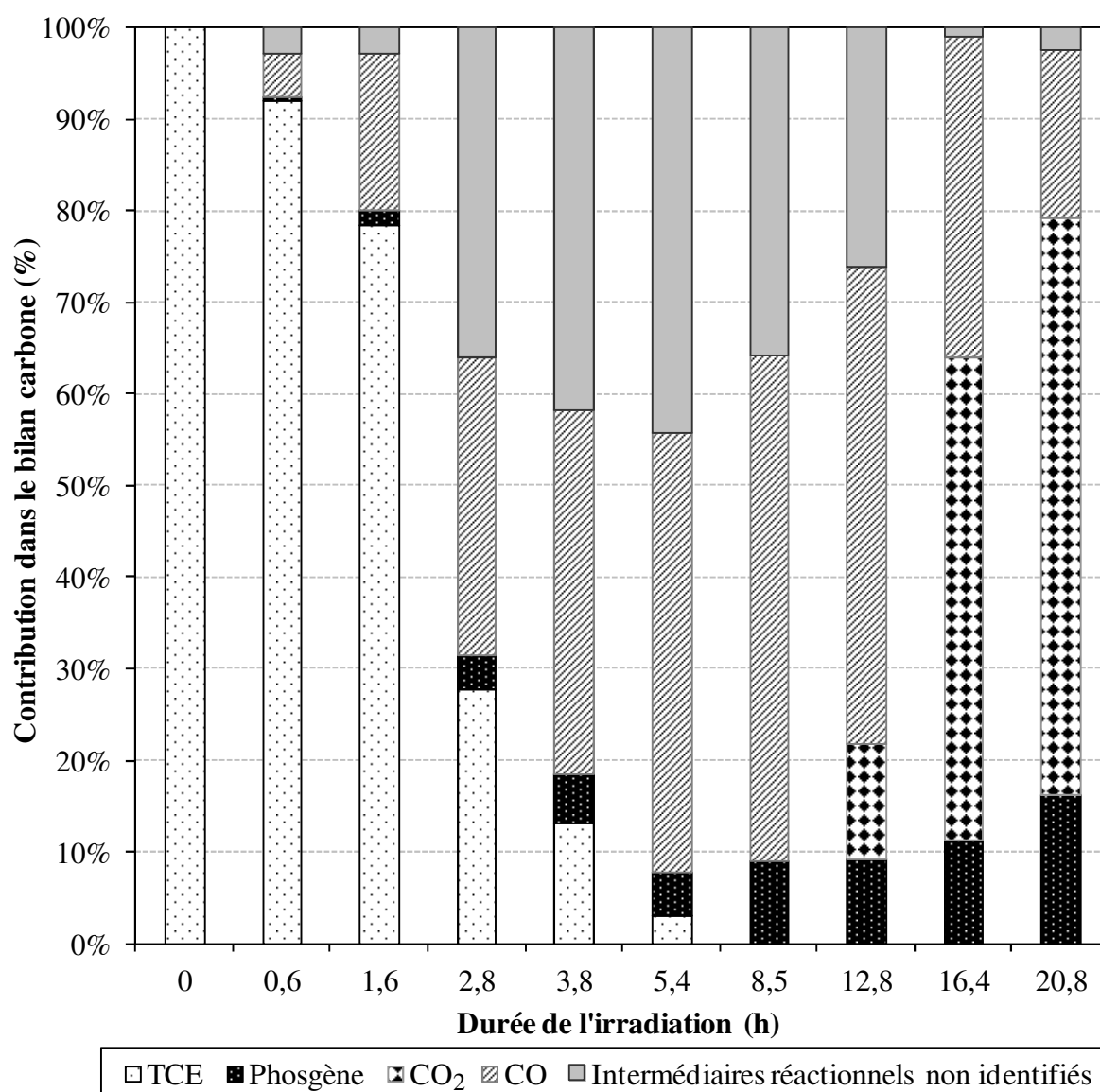


Figure 20 - Contributions du trichloréthylène, de CO, de CO₂, du phosgène et des intermédiaires réactionnels non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes – $C_0^{\text{TCE}} = 550 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 0 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

D'après cette figure, jusqu'à 13 h, CO possède la contribution la plus élevée parmi les composés carbonés quantifiés. En effet, sa contribution atteint son maximum à 8,5 h avec 55 % et elle est toujours de 52 % à 13 h. Celle des intermédiaires réactionnels non identifiés est néanmoins elle aussi élevée. Elle atteint son maximum à 5 h avec 44 % du bilan carbone puis diminue jusqu'à se stabiliser à 1,5 % à partir de 16 h. Les quantités d'intermédiaires réactionnels non identifiés sont donc élevées mais ces intermédiaires sont presque totalement dégradés avant la fin de l'expérience. Il est possible que le DCAC participe dans une proportion majeure à la contribution de ces intermédiaires réactionnels non identifiés car de nombreux auteurs l'identifient comme principal intermédiaire au cours de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène, avec le phosgène [6-8, 10, 12, 24]. Après les pics des

contributions de CO et des intermédiaires réactionnels non identifiés dans le bilan carbone entre 4 et 13 h, les contributions de CO₂ et du phosgène augmentent significativement jusqu'à la fin de l'expérience. La contribution de CO₂ devient majoritaire à partir de 16 h et atteint 63 % du bilan carbone après 21 h, alors que celle du phosgène atteint 16 %. Il est probable qu'au-delà de 21 h, la concentration du phosgène n'augmenterait plus car, pour cette durée d'irradiation, (i) les contributions de CO et de CO₂ sont prépondérantes (ii) celle des intermédiaires réactionnels non identifiés n'est que de 2 %. Il n'existe donc plus de source suffisante pour la production de phosgène.

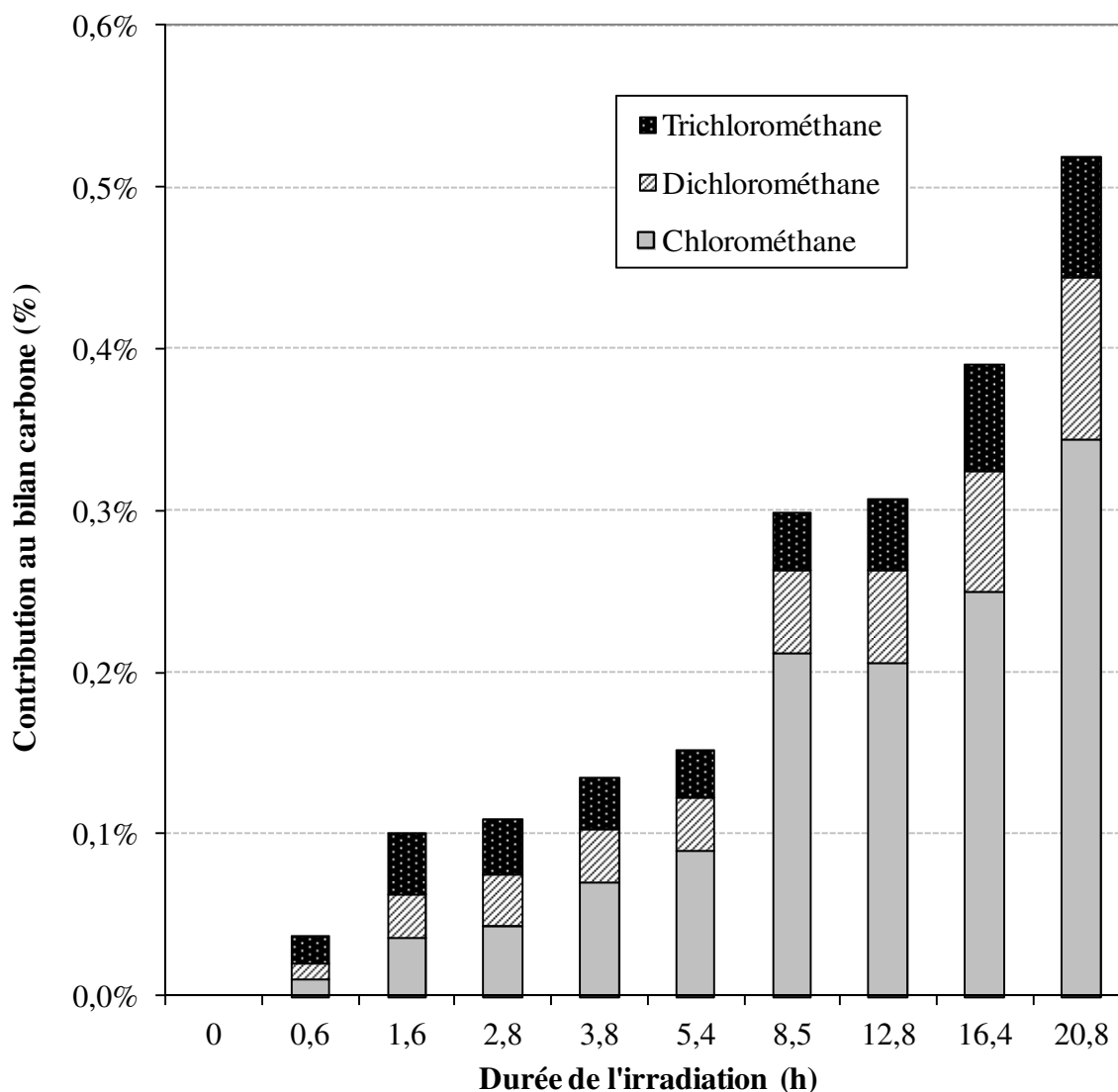


Figure 21 – Contributions du chlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes – $C_0^{\text{TCE}} = 550 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 0 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La Figure 21 représente les contributions dans le bilan carbone des intermédiaires réactionnels identifiés autres que le phosgène, c'est-à-dire le chlorométhane, le dichlorométhane et le trichlorométhane. Les contributions de ces intermédiaires augmentent

continuent au cours de l'expérience. Cependant, la somme de ces contributions ne dépasse pas 0,6 %. Ces intermédiaires réactionnels ne participent donc que très peu au bilan carbone. Parmi les trois composés, le chlorométhane présente la contribution la plus élevée. Il serait donc nécessaire de le surveiller particulièrement lors du traitement photocatalytique de l'air.

V.B.5.b Bilan chlore de la dégradation photocatalytique de 550 ppb de trichloréthylène en air sec et en réacteur statique

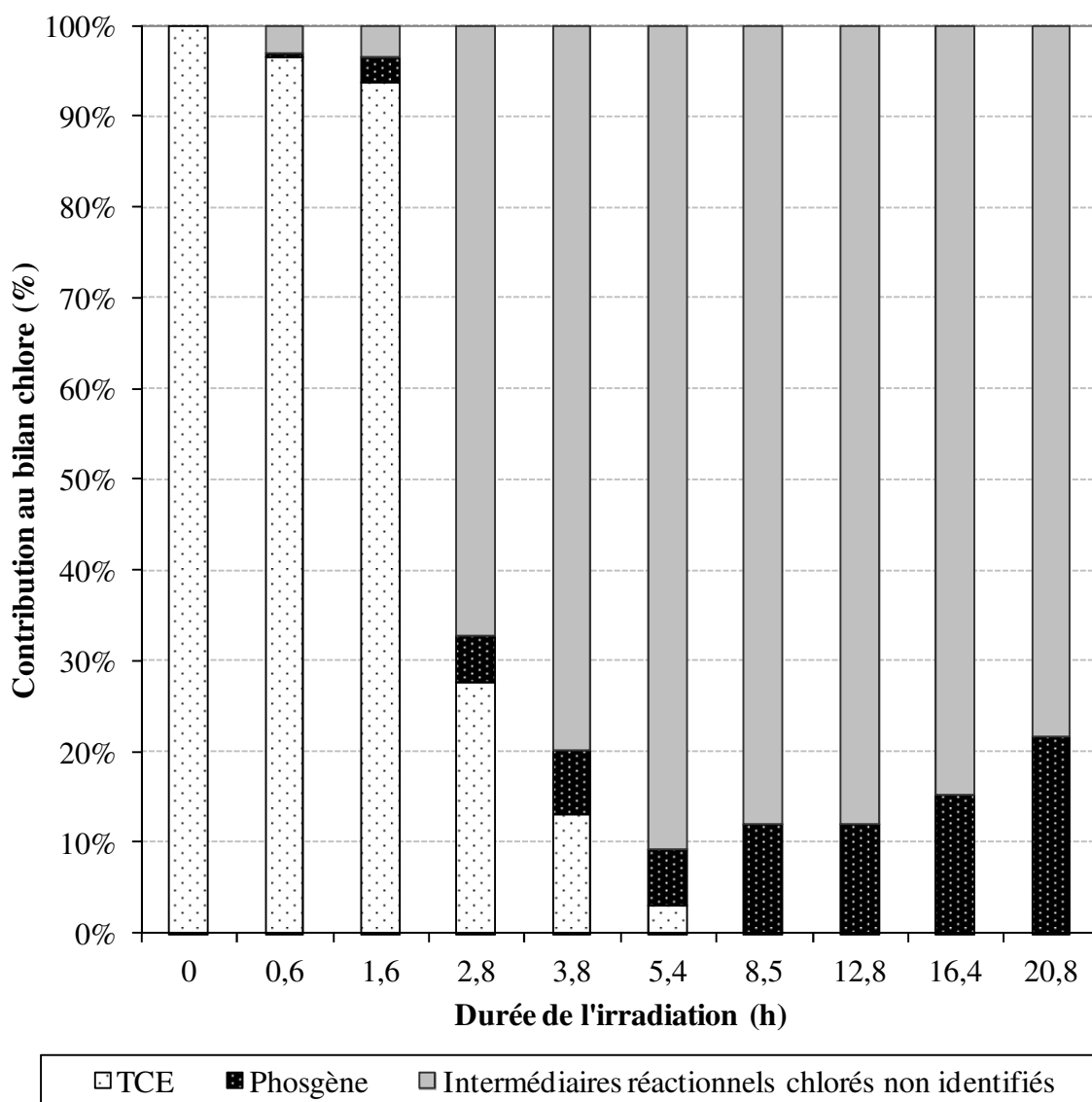


Figure 22 – Contributions du trichloréthylène, du phosgène et des intermédiaires chlorés non identifiés dans le bilan chlore de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes – $C_0^{\text{TCE}} = 550 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 0 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

La Figure 22 représente la contribution dans le bilan chlore du trichloréthylène, du phosgène et des intermédiaires réactionnels chlorés non identifiés. Cette figure montre que la contribution des intermédiaires réactionnels chlorés non identifiés est très élevée. Alors que la contribution du phosgène atteint au maximum 20 % à 21 h, celle des intermédiaires chlorés non identifiés atteint 91 % à 5 h et est encore de 78 % à la fin de l'expérience. D'après le mécanisme réactionnel que nous avons explicité partie V.B.2.b p. 209, nous pouvons supposer que les composés chlorés non identifiés et complétant ce bilan chlore sont essentiellement Cl_2 , HCl , le DCAC, le DCAA et l'anion dichloroacétate.

V.B.6 Conclusion

Dans cette partie, l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique à l'échelle de la ppb a été présentée. Durant les expériences réalisées, les concentrations du trichloréthylène, des intermédiaires réactionnels, de CO et de CO_2 ainsi que le signal IRTF d' HCl ont été suivis. Ces mesures ont permis d'établir pour la première fois un bilan carbone et un bilan chlore pour la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb.

Nos résultats montrent que la dégradation du trichloréthylène suit un profil sigmoïde. Cela est probablement dû à l'existence de deux étapes d'initiation, l'une avec les radicaux HO^\bullet et l'autre avec les radicaux Cl^\bullet . L'initiation par les radicaux Cl^\bullet permet d'accélérer la dégradation. La vitesse de disparition du trichloréthylène est ainsi supérieure de plusieurs ordres à celles du toluène et du décane. 2 à 4 h d'irradiation suffisent ainsi pour dégrader totalement le trichloréthylène, alors que 10 à 20 h d'irradiation étaient nécessaires pour le décane et le toluène. D'autre part, le profil de dégradation du trichloréthylène est sigmoïde en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) comme en air humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$). Cependant, la vitesse de dégradation du trichloréthylène est 1,5 fois supérieure en air sec. Cela pourrait s'expliquer soit par une compétition d'adsorption entre H_2O et le trichloréthylène soit par le piégeage des radicaux Cl^\bullet par des radicaux H^\bullet formés à partir de H_2O .

Cinq intermédiaires réactionnels ont été détectés durant la dégradation photocatalytique du trichloréthylène. Il s'agit exclusivement de composés chlorés. Leurs concentrations augmentent jusqu'à la fin de l'expérience, après 21 h d'irradiation, c'est-à-dire sept fois la durée nécessaire à l'élimination totale du trichloréthylène. Le principal intermédiaire réactionnel est le phosgène, comme le montrent un grand nombre d'études antérieures mais pour des concentrations supérieures à la ppm. Comme pour l'ensemble des intermédiaires réactionnels, la concentration du phosgène est en permanente augmentation au cours de l'expérience. Elle atteint ainsi 180 ppb après 21 h d'irradiation. A l'échelle de la ppb, le phosgène serait donc toujours formé à partir d'autres intermédiaires réactionnels tels que le chlorure de dichloroacétyle (DCAC), comme le rapportent les études antérieures avec des concentrations supérieures de plusieurs ordres. Suite à nos résultats et aux résultats d'études antérieures, un mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène a pu être présenté.

Les profils de concentrations de CO et de CO₂ ont montré que CO se forme en premier et que CO₂ se forme après la disparition totale du trichloréthylène par l'oxydation de CO et d'autres intermédiaires réactionnels. Le taux de minéralisation en résultant est de $85 \pm 15 \%$. Ce taux de minéralisation est élevé mais les 15 % de trichloréthylène non minéralisés sont sous forme d'intermédiaires réactionnels pouvant être très toxiques comme le phosgène ou HCl. HCl a en effet été détecté en phase gazeuse en air sec et après sa formation, il ne disparaît pas de la phase gazeuse. HCl est donc un produit final de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène, comme l'indiquait le mécanisme réactionnel. Il n'a été détecté en phase gazeuse qu'en air sec. La présence d'humidité permet donc d'éliminer ce sous-produit.

Le bilan carbone établi montre que, dans la première moitié de l'expérience, CO et les intermédiaires réactionnels non identifiés présentent les contributions les plus élevées, avec une contribution à eux deux de 92 % à 5 h. Puis, alors que le trichloréthylène a déjà disparu depuis 10 h, les contributions de CO₂ et du phosgène augmentent significativement et celle de CO₂ devient même prépondérante. A la fin de l'expérience, la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés est seulement de 1,5 %. Nous pouvons donc supposer que le phosgène a alors atteint sa concentration maximale, c'est-à-dire 180 ppb. Il serait alors le dernier intermédiaire à persister. Comme lors d'études antérieures réalisées avec des concentrations supérieures à la ppm, nous montrons ici, à l'échelle de la ppb, que le phosgène est l'intermédiaire réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène le plus dangereux, au vu de ses concentrations, et le plus difficile à éliminer, puisque sa phase de disparition n'est même pas visible sur la durée de nos expériences.

Le bilan chlore nous a montré également que la majeure partie du bilan chlore est manquante. Nous supposons que cette partie manquante comprend des composés tels que Cl₂, HCl et le chlorure de dichloroacétyle (DCAC).

V.C **Dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique**

V.C.1 **Etude de l'élimination du trichloréthylène en réacteur dynamique**

L'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique a été réalisée à deux reprises dans le pilote présenté dans le chapitre II. Pour ces essais, comme pour le toluène et pour le décane, une seule gamme de conditions initiales a été testée : concentrations initiales en trichloréthylène de 557 et 493 ppb, humidité relative de 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm), débit de circulation de l'air dans la boucle de 28,8 Nm³.h⁻¹ et irradiation UV de 0,5-0,7 mW.cm⁻². Les profils temporels de la concentration du trichloréthylène lors de ces expériences sont représentés sur la Figure 23. Ces profils temporels sont relativement similaires ; nous considérons donc que l'expérience est répétable. Nous nous appuierons uniquement sur le premier essai pour discuter des résultats.

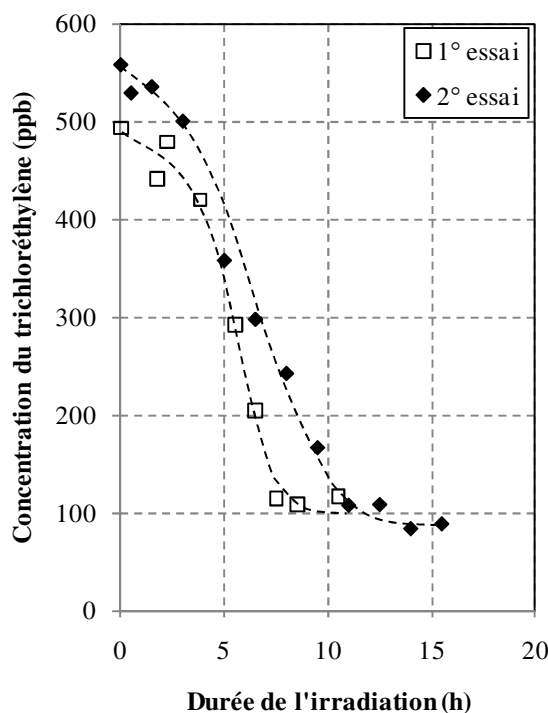


Figure 23 – Evolution temporelle de la concentration du trichloréthylène durant sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique – $C_0^{\text{TCE}} = 557$ et 493 ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Le profil du trichloréthylène s'étale sur plus de 16 h et le réacteur contient encore 90 ppb de trichloréthylène après ces 16 h d'irradiation. La dégradation du trichloréthylène en réacteur dynamique est donc particulièrement longue par rapport à celles du décane et du toluène. C'est le contraire de ce qui a été observé en réacteur statique, où le trichloréthylène se dégradait beaucoup plus rapidement que les deux autres COV modèles. De plus, le profil du trichloréthylène n'est pas exponentiel décroissant comme ceux du décane et du toluène. Il se rapproche plutôt de celui observé en réacteur statique.

En effet, comme en réacteur statique, la concentration du trichloréthylène diminue lentement au début de l'irradiation, puis, à partir de 3-4 h, elle chute plus rapidement pour atteindre environ 100 ppb après 11 h. Elle stagne ensuite à cette concentration jusqu'à 16 h correspondant à la fin de l'expérience. Le même mécanisme d'initiation de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène, impliquant les deux radicaux Cl^\bullet et HO^\bullet , est donc supposé avoir lieu dans les deux réacteurs. Dans le réacteur dynamique, la dégradation débiterait ainsi également par la réaction du trichloréthylène avec les radicaux HO^\bullet , qui aboutirait à la formation des radicaux Cl^\bullet . Le trichloréthylène réagirait alors également avec ces radicaux Cl^\bullet . La quantité de radicaux Cl^\bullet produite augmentant avec la durée de l'irradiation, l'accélération de la dégradation du trichloréthylène serait ainsi expliquée (cf. partie V.B p. 202). Puis, à la différence de ce qui a été observé en réacteur statique, la dégradation du trichloréthylène ralentit alors qu'il reste encore 100 ppb de trichloréthylène dans le réacteur.

Les mêmes étapes d'initiation de la dégradation du trichloréthylène semblent être les mêmes dans les deux réacteurs. Pourtant, la dégradation est beaucoup plus lente en réacteur

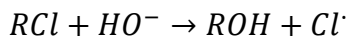
dynamique. Pour expliquer cette perte de vitesse, l'hypothèse la plus probable est que le trichloréthylène s'adsorbe moins sur le média photocatalytique du réacteur dynamique que sur le TiO_2 pur du réacteur statique. Cette moindre adsorption pourrait être engendrée par un transfert externe trop rapide pour permettre une adsorption sur les sites actifs. Ce phénomène a déjà été observé par Petit et al. avec un média semblable au nôtre [25]. Durant leur étude, ils montrent une différence d'efficacité entre deux réacteurs à flux traversant et un réacteur à flux tangentiel, au niveau de la dégradation en continu d'un composé chloré semblable au trichloréthylène, le perchloroéthylène. Pour un débit identique de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dans les trois réacteurs, ils n'observent pas de dégradation du perchloroéthylène dans les deux réacteurs à flux traversant alors qu'ils observent une dégradation dans le réacteur à flux tangentiel. Pour expliquer ce phénomène, ils évoquent le fait que le temps de résidence sur le média dans les réacteurs à flux traversant n'est que de 1,8 ms, alors que dans le réacteur à flux tangentiel, il est de 0,58 s. Un temps de résidence suffisant serait donc nécessaire pour que le perchloroéthylène puisse s'adsorber et être dégradé. Le phénomène observé dans le cas du trichloréthylène est probablement le même puisque son temps de résidence sur le média photocatalytique n'est que de 1,25 ms. Ainsi, selon le modèle d'Adams-Bohart, le temps de perçage d'un composé sur un adsorbant peut s'approcher de zéro si l'épaisseur du média est inférieur à l'épaisseur critique, qui est fonction de la nature du composé et du média [26] ; le composé ne s'adsorbe alors quasiment plus sur le média et l'adsorption devient l'étape limitante de la cinétique globale de la dégradation du trichloréthylène.

V.C.2 Etude des intermédiaires réactionnels du trichloréthylène en condition dynamique

Durant les expériences réalisées, cinq intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés pendant plus de 15 heures. Il s'agit du dichlorométhane, de l'acétone, de l'éther diéthylique, de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. Le phosgène n'a pas été recherché en réacteur dynamique en raison de l'impossibilité de l'analyser par la méthode d'analyse utilisée. En réacteur statique, en air humide, seulement deux intermédiaires avaient été détectés : le dichlorométhane et le trichlorométhane. Le dichlorométhane est donc retrouvé dans les deux réacteurs. Le trichlorométhane n'est pas identifié en réacteur dynamique probablement car sa limite de détection en réacteur dynamique de 143 ppb est élevée. Cependant, des intermédiaires réactionnels non détectés en réacteur statique apparaissent en réacteur dynamique : l'acétone, l'éther diéthylique, de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. Ces intermédiaires réactionnels sont des composés oxygénés. Ils n'ont pas été retrouvés en réacteur statique car ils n'ont pas été recherchés.

Dans le mécanisme réactionnel rapporté pour l'étude en réacteur statique (cf partie V.B.2.b p. 209), les intermédiaires réactionnels étaient uniquement des composés chlorés. Les intermédiaires oxygénés détectés en réacteur dynamique montrent donc qu'une autre voie réactionnelle est possible. Wang et al. avaient déjà observé la formation d'alcools, d'aldéhydes et d'esters, avec des intermédiaires chlorés, lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à des concentrations supérieures à la ppm [10]. Pour

expliquer la formation de tels composés, ils proposaient que des intermédiaires chlorés soient hydrolysés en alcools selon l'Équation 1. Les alcools seraient ensuite transformés en aldéhydes, puis en acides, et de nouveau en alcools, et ainsi de suite jusqu'à minéralisation, selon le mécanisme de Photo-Kolbe, comme au cours de la dégradation du décane et du toluène [27]. Le trichloréthylène peut donc être une source de composés chlorés mais également de composés oxygénés, au même titre que le décane ou le toluène.



Équation 1 – Réaction de formation d'alcools à partir d'intermédiaires chlorés lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène

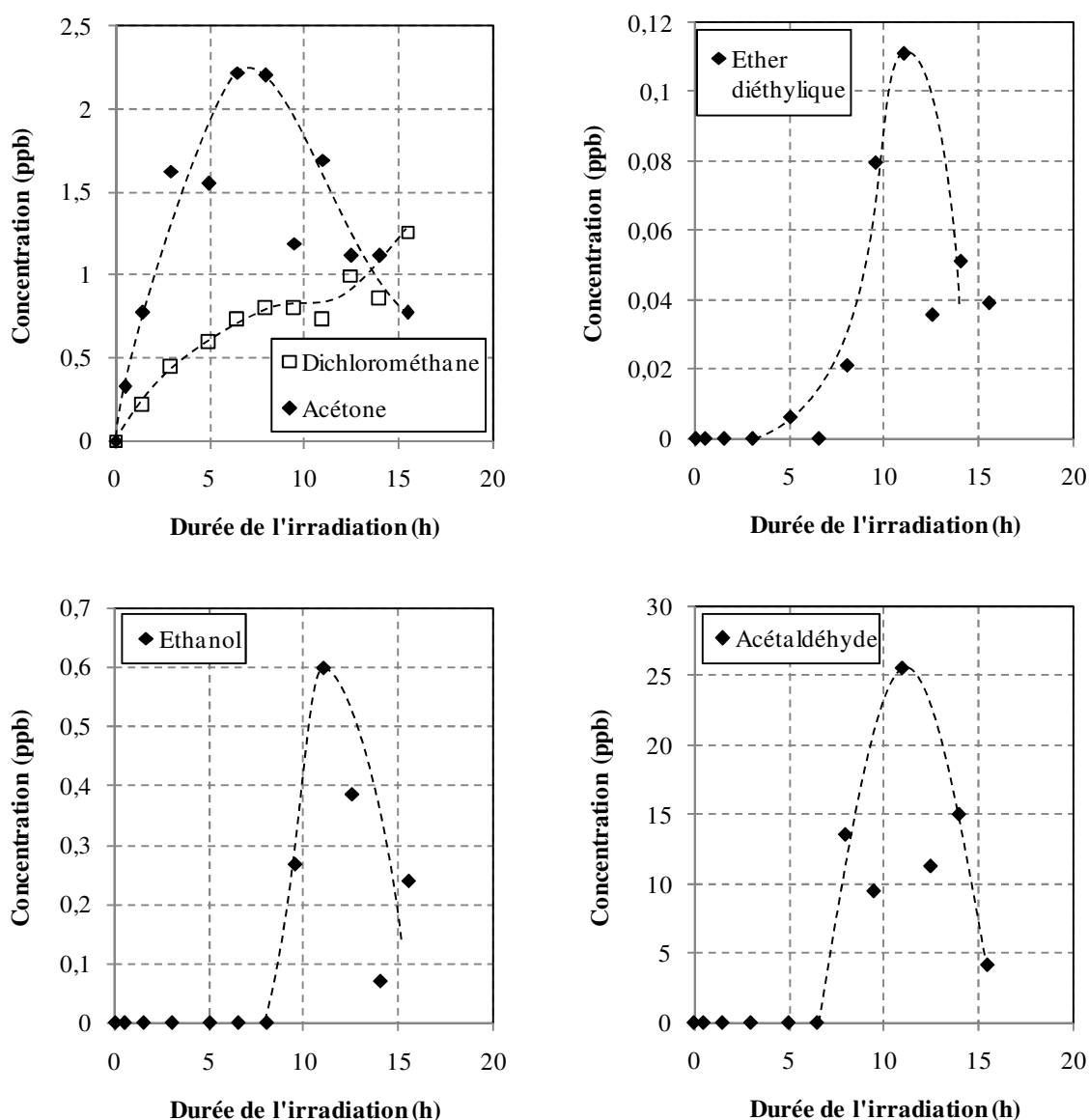


Figure 24 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique – $C_0^{TCE} = 557$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13$ 000 ppm) ; $Q = 28,8$ Nm³.h⁻¹ ; $I = 0,5-0,7$ mW.cm⁻²

Les profils de concentration des intermédiaires réactionnels retrouvés en réacteur dynamique avec une concentration initiale en trichloréthylène de 557 ppb sont représentés sur la Figure 24. Mis à part le dichlorométhane, tous les intermédiaires ont une phase de formation, une phase de maximum et une phase de disparition. Les profils sont cependant différents de ceux observés pour les intermédiaires du décane et du toluène. En effet, l'apparition dans la phase gazeuse ne débute qu'après 5 à 8 h d'irradiation. Ceci est dû au fait que l'oxydation du trichloréthylène est lente en début d'expérience puis s'accélère après quelques heures d'irradiation. Puis, une fois que la concentration du trichloréthylène se stabilise, après 11 h d'irradiation, les concentrations des intermédiaires commencent à diminuer. Au contraire, le dichlorométhane se forme dès le début de l'irradiation et sa concentration ne cesse d'augmenter, même au-delà de 16 h. Sa phase de disparition n'est ainsi pas visible. Nous avons déjà obtenu ce type de profil et les mêmes concentrations en réacteur statique.

Les principaux intermédiaires réactionnels, à savoir le phosgène et le chlorure de dichloroacétyle, n'ayant pu être analysés, il apparaît que l'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène devra être poursuivie plus tard, tout d'abord par un développement analytique permettant d'analyser ces composés à l'échelle de la ppb. Il serait également nécessaire de réaliser des expériences sur des durées supérieures à 16 h afin de suivre la totalité de la dégradation du trichloréthylène et des intermédiaires réactionnels.

V.C.3 Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique

La dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique est caractérisée par une vitesse très lente, contrairement à ce qui a été observé en réacteur statique. L'effet du réacteur est inverse à celui observé pour le toluène et le décane. Ce comportement du trichloréthylène pourrait provenir d'un temps de résidence sur le média trop faible.

Grâce à l'étude en réacteur dynamique, des intermédiaires réactionnels oxygénés ont été identifiés et quantifiés. Cela montre qu'une voie réactionnelle ne menant pas à la formation de composés chlorés existe.

V.D Conclusion sur la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb

Ce chapitre a présenté l'étude de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb dans deux réacteurs différents. Les résultats sont les suivants :

- (i) **Effet de l'écoulement d'air sur la dégradation du trichloréthylène :** dans les deux réacteurs, la dégradation du trichloréthylène suit le même profil. Elle s'accélère très fortement après 1 à 5 h, sous l'effet de la réaction avec les radicaux Cl^\bullet . Cependant, la dégradation est plus rapide en réacteur statique qu'en réacteur dynamique. En effet, plus de 16 h sont nécessaires pour l'élimination complète du trichloréthylène en réacteur dynamique contre 3h en réacteur statique. C'est l'inverse du comportement du décane et du toluène. La principale hypothèse avancée ici est qu'en réacteur dynamique, le temps de résidence du trichloréthylène sur le média est trop court vis-à-vis de la constante cinétique d'adsorption du trichloréthylène sur le média photocatalytique. Cela montre qu'il est nécessaire de dimensionner les médias photocatalytiques dans l'optique d'obtenir un temps de résidence des COV sur le média suffisant pour garantir la dégradation de tous les COV.
- (ii) **Intermédiaires réactionnels et mécanisme réactionnel :** en réacteur statique, 5 intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés en phase gazeuse. Ils sont tous chlorés et se forment pendant toute la durée des expériences. Le phosgène est parmi les intermédiaires identifiés en air sec et se forme également jusqu'à la fin de l'expérience. Cependant, sa concentration est particulièrement élevée puisqu'avec une concentration initiale en trichloréthylène de 550 ppb, elle atteint 180 ppb en fin d'expérience. Le suivi des intermédiaires réactionnels en réacteur statique a permis de proposer un mécanisme réactionnel semblable à ce qui a été proposé lors d'études antérieures. L'étude en réacteur dynamique a permis de montrer que des intermédiaires réactionnels oxygénés tels que l'acétaldéhyde peuvent également être formés. Ces intermédiaires sont cependant moins concentrés que le phosgène et sont éliminés dans le même temps que le trichloréthylène. Ils seraient donc moins préoccupants que le phosgène. L'étude de la minéralisation du trichloréthylène réalisée en réacteur statique montre que CO est le seul produit de minéralisation dans un premier temps mais qu'il se transforme ensuite en CO_2 . Une partie du CO_2 quantifié provient ainsi directement de l'oxydation de CO mais une autre partie provient probablement de l'oxydation d'intermédiaires réactionnels. En tenant compte des quantités de CO et de CO_2 formées, le taux de minéralisation du trichloréthylène atteint $85 \pm 15\%$. La diminution de ce taux en fin d'expérience laisse penser qu'une partie du carbone se trouve piégée à la surface de TiO_2 . HCl a également été détecté comme intermédiaire final de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique. Le bilan carbone dressé en réacteur statique montre que la quantité d'intermédiaires réactionnels non identifiés est importante. Cette quantité diminue néanmoins nettement en fin d'expérience. Le phosgène est alors probablement le dernier intermédiaire à persister. Le bilan chlore montre que d'autres composés chlorés sont également formés en quantités importantes. Nous supposons qu'il s'agit de HCl, Cl_2 et du chlorure de dichloroacétyle (DCAC).
- (iii) **Influence de l'humidité - réacteur statique:** l'étude en réacteur statique a montré qu'à l'échelle de la ppb, la vitesse de dégradation du trichloréthylène est plus élevée en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) qu'en air humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$). De plus, la vapeur d'eau a un faible effet sur la quantité de CO_2 formée. Nous pouvons donc supposer que le mécanisme de minéralisation est le même en air sec et en air humide.

En revanche, HCl ne se forme qu'en air sec. L'humidité de l'air permettrait donc d'éviter sa production dans la phase gazeuse.

Pour conclure, la dégradation photocatalytique du trichloréthylène à l'échelle de la ppb montre que le phosgène est, comme à l'échelle de la ppm, un intermédiaire réactionnel préoccupant et qu'il faut surveiller. Il n'a cependant pas pu être analysé ni en air humide en réacteur statique, ni en réacteur dynamique. Il serait donc nécessaire que sa formation en air humide et en réacteur dynamique soit étudiée, et que, dans les futurs travaux à l'échelle de la ppb, l'effort soit porté sur la réduction de sa concentration en phase gazeuse. Le chlorure de dichloroacétyle (DCAC) étant également un intermédiaire majeur de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène, il serait également nécessaire de développer une méthode d'analyse à l'échelle de la ppb, qui permettrait d'étudier sa formation. Enfin, compte tenu des différences de cinétique de dégradation et d'intermédiaires réactionnels observées en réacteur statique et en réacteur dynamique, une étude plus fine des phénomènes d'adsorption et de réaction mis en jeu sera nécessaire.

Figures du chapitre V

Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en trichloréthylène au cours de sa dégradation photocatalytique pour différentes concentrations initiales en trichloréthylène et pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	203
Figure 2 - Evolution temporelle du taux de conversion du trichloréthylène au cours de sa dégradation photocatalytique pour différentes concentrations initiales en trichloréthylène et pour deux conditions d'humidité différentes : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	203
Figure 3 - Evolution de $d[TCE]/dt$ en fonction de la durée d'irradiation pour plusieurs concentrations initiales en trichloréthylène et pour plusieurs conditions d'humidité : a) en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) ; b) en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	204
Figure 4 - Evolution de la vitesse maximale de dégradation du trichloréthylène en fonction de la concentration initiale en trichloréthylène en réacteur statique en air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) - $C_0^{TCE} = 103-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	206
Figure 5 - Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels durant la dégradation du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 553$ ppb ; HR = 0 % ($[H_2O] = 10$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	207
Figure 6 - Mécanisme de chimisorption du phosgène sur TiO ₂ - D'après Joung et al. [16]...	208
Figure 7 - Evolution temporelle de la concentration en phosgène durant la dégradation du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 553$ ppb ; HR = 0 % ($[H_2O] = 10$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	208
Figure 8 - Schéma récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène - Chaque étape est représentée par un chiffre	209
Figure 9 - Schéma réactionnel de l'étape (1) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; initiation par les radicaux HO [•]	209
Figure 10 - Schéma réactionnel de l'étape (2) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; initiation par les radicaux Cl [•]	210
Figure 11 - Schéma réactionnel de l'étape (3) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du DCAC et du phosgène	210
Figure 12 - Schéma réactionnel de l'étape (4) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du radical HCCl ₂ [•]	211
Figure 13 - Schéma réactionnel de l'étape (5) de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène ; réactions de formation du dichlorométhane et du chlorométhane	211
Figure 14 - Evolution temporelle des concentrations en dichlorométhane (a) et en trichlorométhane (b) durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène avec 3 concentrations initiales en trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 109-544$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	212
Figure 15 - Evolution temporelle des concentrations en dichlorométhane (a) et en trichlorométhane (b) durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène, en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) et en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 109-553$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	213
Figure 16 - Evolution temporelle des concentrations en CO durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{TCE} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[H_2O] = 10$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm ⁻²	214

Figure 17 - Evolution temporelle des concentrations en CO_2 durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 et 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ et 13 000 ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	215
Figure 18 - Evolution temporelle du taux de minéralisation du trichloréthylène durant son oxydation photocatalytique en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	217
Figure 19 - Evolution temporelle du signal IRTF de HCl durant l'oxydation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	218
Figure 20 - Contributions du trichloréthylène, de CO, de CO_2 , du phosgène et des intermédiaires réactionnels non identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	219
Figure 21 - Contributions du chlorométhane, du dichlorométhane et du trichlorométhane dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	220
Figure 22 - Contributions du trichloréthylène, du phosgène et des intermédiaires chlorés non identifiés dans le bilan chlore de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0^{\text{TCE}} = 550$ ppb ; HR = 0 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 10$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	221
Figure 23 - Evolution temporelle de la concentration du trichloréthylène durant sa dégradation photocatalytique en réacteur dynamique - $C_0^{\text{TCE}} = 557$ et 493 ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	224
Figure 24 - Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique du trichloréthylène en réacteur dynamique - $C_0^{\text{TCE}} = 557$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	226

Références du chapitre V

1. Young, C., Lim, T.M., Chiang, K., Scott, J., and Amal, R., *Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **78**(1-2): p. 1-10.
2. Kim, S.B. and Hong, S.C., *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **35**(4): p. 305-315.
3. National Institute of Standards and Technology, *NIST Chemical Kinetics Database [En ligne]*. Disponible sur: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> (consulté le 11.10.2011).
4. Li Puma, G., Salvadó-Estivill, I., Obee, T.N., and Hay, S.O., *Kinetics rate model of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air over TiO₂ thin films*. Separation and Purification Technology, 2009. **67**(2): p. 226-232.
5. Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D., and Puma, G.L., *TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **94**(3-4): p. 211.
6. Ou, H.-H. and Lo, S.-L., *Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over TiO₂: The effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(1-2): p. 302-308.
7. Amama, P.B., Itoh, K., and Murabayashi, M., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmospheres: role of gas-phase reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **217**(1-2): p. 109-115.
8. Mohseni, M., *Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis*. Chemosphere, 2005. **59**(3): p. 335-342.
9. Tanimura, T., Yoshida, A., and Yamazaki, S., *Reduced formation of undesirable by-products from photocatalytic degradation of trichloroethylene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(3-4): p. 346-351.
10. Wang, K.-H., Jehng, J.-M., Hsieh, Y.-H., and Chang, C.-Y., *The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **90**(1): p. 63-75.
11. Nimlos, M.R., Jacoby, W.A., Blake, D.M., and Milne, T.A., *Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2. Gas-phase photocatalytic oxidation of trichloroethylene over titanium oxide: products and mechanisms*. Environmental Science & Technology, 1993. **27**(4): p. 732.
12. Nishikiori, H., Furukawa, M., and Fujii, T., *Degradation of trichloroethylene using highly adsorptive allophane-TiO₂ nanocomposite*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(3-4): p. 470-474.

13. Arsac, F., *Dégradation photocatalytique de composés organiques volatils: étude de l'interface gaz-solide et de la phase gazeuse*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2006.
14. Nishikiori, H., Tagahara, M., Mukoyama, L., and Fujii, T., *Photocatalytic degradation of dichloroacetyl chloride adsorbed on TiO₂*. Research on Chemical Intermediates, 2010. **36**(8): p. 947-957.
15. Yokosuka, Y., Oki, K., Nishikiori, H., Tatsumi, Y., Tanaka, N., and Fujii, T., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process*. Research on Chemical Intermediates, 2009. **35**(1): p. 43-53.
16. Joung, S.-K., Amemiya, T., Murabayashi, M., Cai, R., and Itoh, K., *Chemical adsorption of phosgene on TiO₂ and its effect on the photocatalytic oxidation of trichloroethylene*. Surface Science, 2005. **598**(1-3): p. 174-184.
17. Rodrigues, S., Ranjit, K.T., Uma, S., Martyanov, I.N., and Klabunde, K.J., *Visible-light photooxidation of trichloroethylene by Cr-Al-MCM-41*. Journal of Catalysis, 2005. **230**(1): p. 158-165.
18. Sanhueza, E., Hisatsune, I.C., and Hecklen, J., *Oxidation of haloethylenes*. Chemical Reviews, 1976. **76**(6): p. 801.
19. Amama, P.B., Itoh, K., and Murabayashi, M., *Gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene on pretreated TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **37**(4): p. 321-330.
20. INRS, *Fiche Toxicologique du Phosgène FT72 [En ligne]*. Disponible sur [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT+72/\\$File/visu.html](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT+72/$File/visu.html) (consulté le 01/11/2011).
21. Jacoby, W.A., Nimlos, M.R., Blake, D.M., Noble, R.D., and Koval, C.A., *Products, Intermediates, Mass Balances, and Reaction Pathways for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis*. Environmental Science & Technology, 1994. **28**(9): p. 1661-1668.
22. Ozaki, S., Zhao, L.-h., Amemiya, T., Itoh, K., and Murabayashi, M., *Gas-phase photocatalytic degradation of cis-1,2-dichloroethylene using titanium dioxide under near-UV-illumination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **52**(2): p. 81-89.
23. Rosseler, O., *Dépollution et décontamination de l'air en environnements confinés par photocatalyse d'oxydation*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
24. Pucher, P., Krammer, G., Azouani, R., Chhor, K., and Kanaev, A., *UV-A-induced autocatalytic oxidation of TCE in fixed-bed reactor with transparent silica-gel adsorbent*. Applied Catalysis A: General, 2008. **345**(1): p. 58-64.
25. Petit, N., Bouzaza, A., Wolbert, D., Petit, P., and Dussaud, J., *Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene in continuous flow reactors: Rate enhancement by chlorine radicals*. Catalysis Today, 2007. **124**(3-4): p. 266.
26. Aksu, Z. and Gönen, F., *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves*. Process Biochemistry, 2004. **39**(5): p. 599.
27. Muggli, D.S. and Falconer, J.L., *Parallel Pathways for Photocatalytic Decomposition of Acetic Acid on TiO₂*. Journal of Catalysis, 1999. **187**(1): p. 230-237.



Chapitre VI

**Dégradation photocatalytique des
3 COV modèles en mélange à
l'échelle de la ppb**

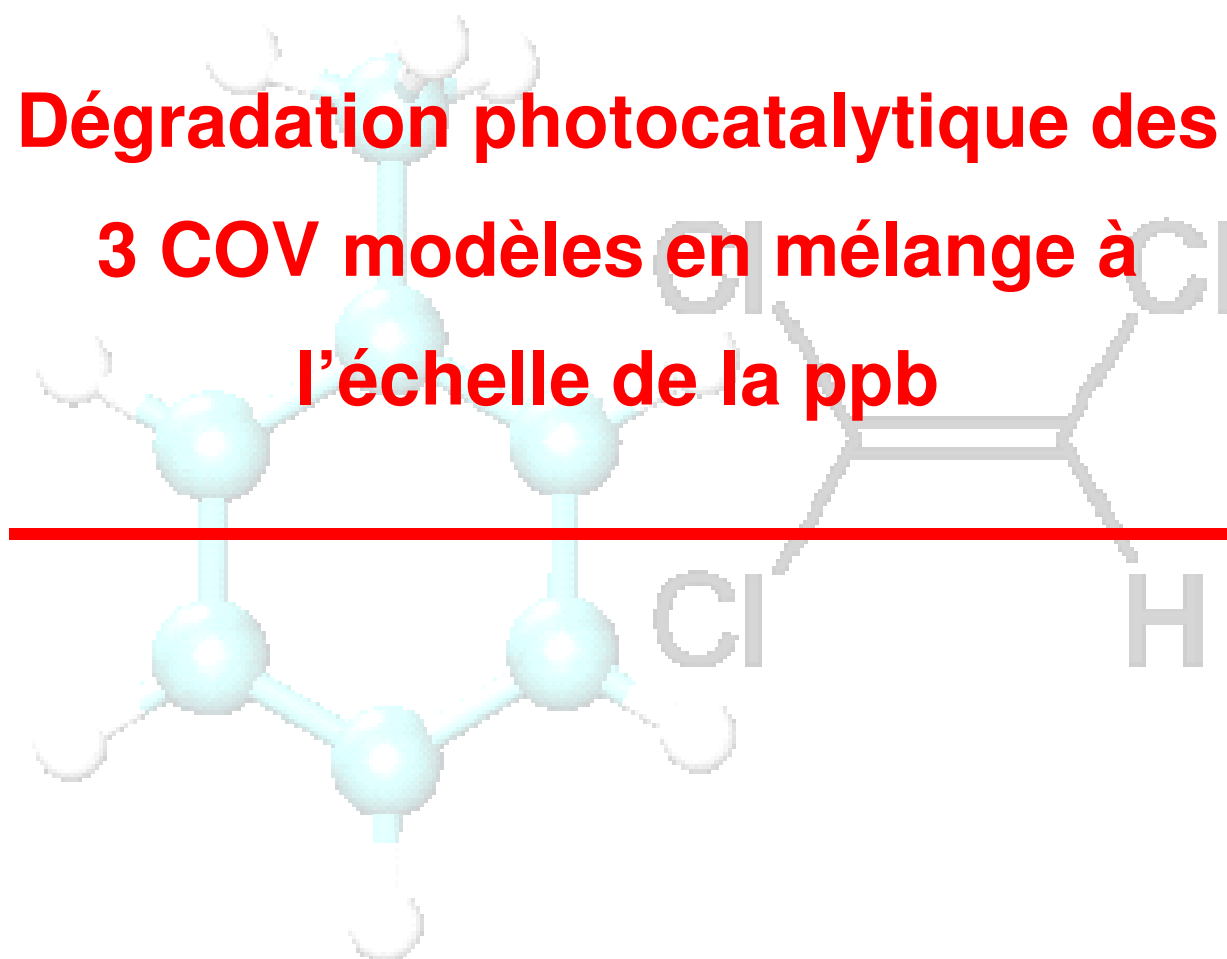


Table des matières

VI.A	Introduction.....	237
VI.B	Dégradation photocatalytique des 3 COV modèles en mélange en réacteur statique.....	238
VI.B.1	Etude de l'élimination des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	238
VI.B.1.a	Etude des profils de disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	238
VI.B.1.b	Etude cinétique de la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à faible concentration.....	242
VI.B.1.c	Discussion sur la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à concentration élevée.....	246
VI.B.2	Etude des intermédiaires réactionnels formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	247
VI.B.2.a	Nature des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	247
VI.B.2.b	Profils de formation des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique.....	248
VI.B.2.c	Influence de la concentration initiale sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique.....	252
VI.B.2.d	Influence de l'humidité relative sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	254
VI.B.3	Formation de CO et CO ₂ durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique.....	256
VI.B.4	Bilan carbone de l'oxydation photocatalytique des COV modèles en mélange en air humide et en réacteur statique.....	258
VI.B.5	Conclusion.....	260
VI.C	Dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	262
VI.C.1	Elimination des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	262
VI.C.2	Etude des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	263
VI.C.3	Influence du débit d'air sur le mécanisme de dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	267
VI.C.3.a	Influence du débit d'air sur la dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	267
VI.C.3.b	Influence du débit d'air sur les intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	268
VI.C.4	Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique.....	270
VI.D	Conclusion sur la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange à l'échelle de la ppb.....	271
VI.E	Conséquences et application en traitement de l'air.....	272

VI Dégradation photocatalytique des 3 COV modèles en mélange à l'échelle de la ppb

VI.A Introduction

La plupart des études traitant de la photocatalyse abordent la dégradation d'un seul composé, alors que l'air intérieur peut contenir plus de 200 composés simultanément [1]. Il semble donc important d'étudier le cas de mélanges de COV afin de se rapprocher des conditions de l'air intérieur. Plusieurs études ont abordé le cas de mélanges mais ces études sont pour la majorité réalisées à des concentrations supérieures à la ppm ou avec une alimentation en COV continue [2-16]. Ici, l'étude en réacteurs fermés permettra de déterminer l'effet du mélange sur l'oxydation photocatalytique des trois COV modèles (toluène, décane, trichloréthylène) et son effet sur la nature et les profils de formation des intermédiaires réactionnels. En réacteur statique, les effets de l'humidité relative, de la concentration initiale des COV seront également étudiés. Des expériences complémentaires en réacteur dynamique permettront de déterminer l'effet du mélange dans un système de traitement photocatalytique plus réaliste. Les résultats obtenus dans les deux réacteurs seront comparés. Enfin, grâce au réacteur dynamique, l'effet du débit d'air sur la dégradation des COV modèles en mélange et sur la formation des intermédiaires réactionnels sera étudié.

Comme les précédents chapitres, ce chapitre comporte deux parties, l'une pour le réacteur statique et l'autre pour le réacteur dynamique. Dans la première partie, les profils de disparition des COV modèles seront tout d'abord présentés et comparés à ceux obtenus dans le cas des monocomposés. Pour réaliser les expériences, un mélange équimolaire des 3 COV a été utilisé, avec des concentrations initiales en COV comprises entre 40 et 842 ppb. Les expériences ont été réalisées avec deux humidités relatives différentes, 0 % ($[H_2O] = 10$ ppm) et 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) afin d'étudier l'influence de la vapeur d'eau sur la dégradation des COV modèles en mélange. Les profils de formation des intermédiaires réactionnels seront ensuite présentés et comparés à ceux obtenus dans le cas des monocomposés. L'influence de la concentration initiale des COV modèles et de l'humidité relative sur ces profils sera également étudiée. Puis cette première partie du chapitre se clôturera par la présentation des profils de formation de CO et CO₂ et par un bilan carbone.

Dans la seconde partie du chapitre sur le réacteur dynamique, les profils de dégradation des COV modèles seront présentés et comparés à ceux obtenus en monocomposé. Comme en monocomposé, les conditions ont été fixées à une concentration initiale proche de 800 ppb, une humidité relative de 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) et un débit d'air de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Les intermédiaires réactionnels identifiés seront ensuite présentés. Enfin, le chapitre se clôturera par la présentation de l'effet de l'augmentation du débit à $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ sur la disparition des COV modèles et sur la formation des intermédiaires réactionnels.

VI.B Dégradation photocatalytique des 3 COV modèles en mélange en réacteur statique

VI.B.1 Etude de l'élimination des COV modèles en mélange en réacteur statique

VI.B.1.a Etude des profils de disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique

Afin d'étudier l'influence du mélange des COV modèles sur leurs profils de dégradation, une série d'expériences a été réalisée avec un mélange équimolaire ternaire de toluène, de décane et de trichloréthylène à des concentrations initiales comprises entre 40 et 842 ppb et deux conditions d'humidité relative, 0 % et 50 %. Cette série d'expérience peut être divisée en deux groupes : (i) des expériences réalisées avec des concentrations en COV relativement faibles, comprises entre 40 et 190 ppb, deux expériences en air sec et trois en air humide ; (ii) des expériences réalisées avec des concentrations plus élevées, comprises entre 615 et 842 ppb, une expérience pour chaque condition d'humidité. Les profils de disparition des trois composés pour l'ensemble des expériences sont représentés sur les Figure 1 et Figure 2. Les deux groupes d'expériences se distinguent par les profils de disparition des COV.

A faible concentration (entre 40 et 190 ppb) (Figure 1), les profils exponentiels décroissants du toluène et du décane observés en monocomposé sont conservés. La présence d'autres composés n'a donc pas d'influence sur leurs profils de disparition. De même, leurs taux de conversion augmentent aussi rapidement qu'en monocomposé, comme le montre la Figure 3. Ils atteignent ainsi 100 % de conversion après environ 15 h d'irradiation, comme observé précédemment en monocomposé. Le mélange n'a donc pas d'influence sur les vitesses de dégradation du décane et du toluène. Le calcul de ces vitesses sera présenté dans la partie VI.B.1.b pour vérifier ce point.

Avec des concentrations initiales en COV inférieures à 200 ppb, le trichloréthylène est dégradé, comme le toluène et le décane, suivant un profil exponentiel décroissant en air sec. En revanche, en air humide, son profil de disparition devient sigmoïde, sa dégradation s'accéléralant après plusieurs heures d'irradiation : il s'agit du même type de profil de disparition que lorsque le trichloréthylène est traité seul. La disparition de ce composé est néanmoins plus lente en mélange que lorsqu'il est seul, quelle que soit l'humidité relative. En effet, seul dans le réacteur, le trichloréthylène disparaît totalement en moins de 2 h, alors qu'en mélange, de 10 à 25 h sont nécessaires. Il devient ainsi le composé qui se dégrade le plus lentement en mélange, alors que sa dégradation était la plus rapide lorsqu'il était seul. Le mélange des COV initiaux a donc un effet particulièrement significatif sur la vitesse de dégradation du trichloréthylène.

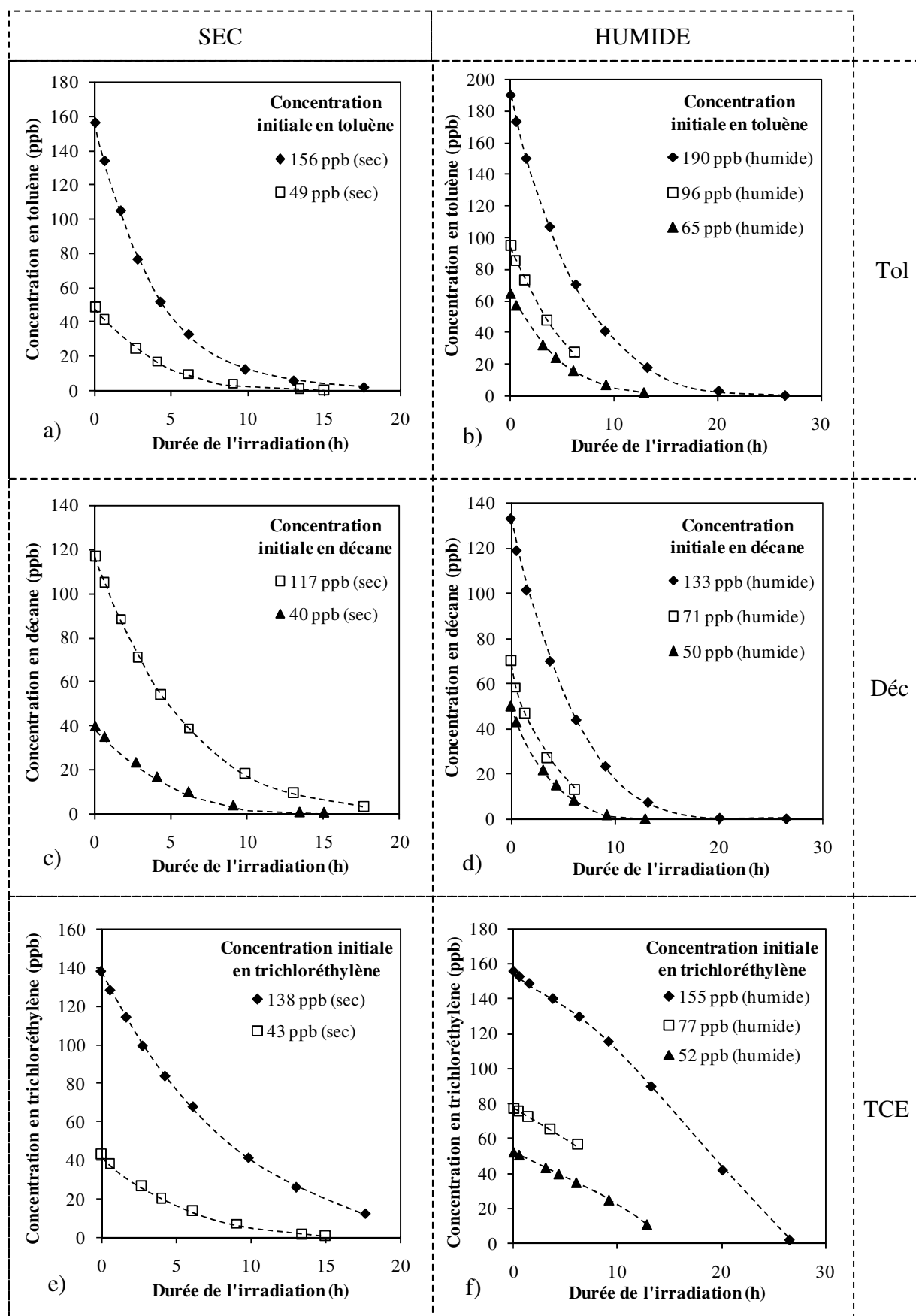


Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en toluène, en décane et en trichloréthylène pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c, e) et en air humide ($[H_2O]=13000$ ppm) (b, d, f) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

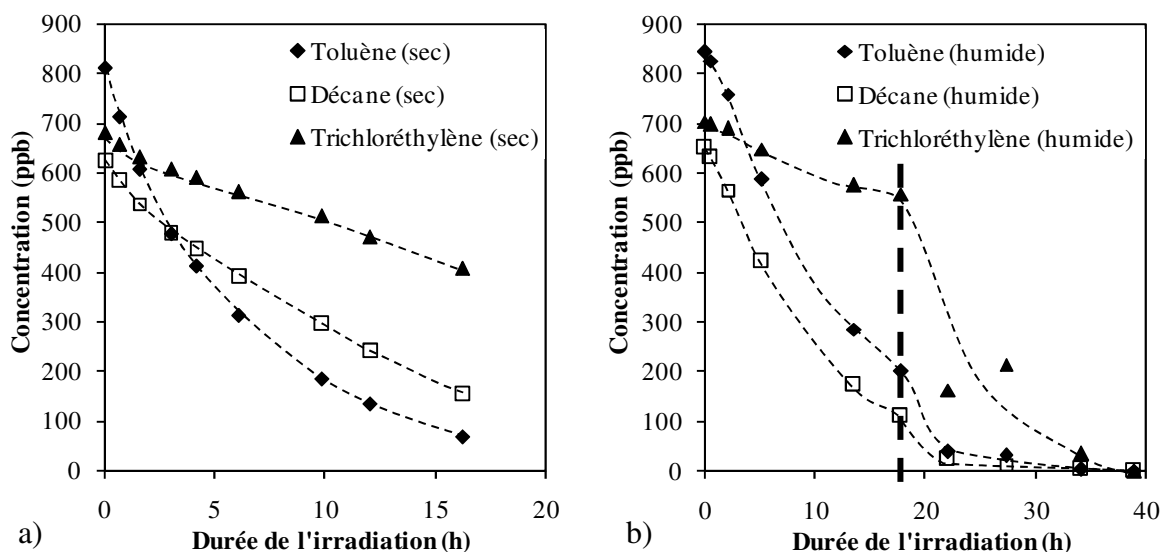


Figure 2 – Evolution temporelle des concentrations en toluène, en décane et en trichloréthylène pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ([H₂O]=10 ppm) (a) et en air humide ([H₂O]=13 000 ppm) (b) et en réacteur statique - C₀ = 615-842 ppb ; I = 7-11 mW.cm⁻²

L'ordre de dégradation des COV modèles retrouvé en mélange est en accord avec les résultats de l'étude de Hodgson et al., réalisée avec différents mélanges complexes contenant de 2 à 27 composés à des concentrations inférieures à 10 ppb. Cette étude montre en effet que le traitement photocatalytique est plus efficace pour les composés aromatiques et pour les alcanes que pour les composés chlorés [2-4]. D'après les résultats obtenus ici, la présence d'autres composés pourrait être à l'origine de la moindre efficacité du traitement vis-à-vis des composés chlorés. L'effet de mélange est plus clairement montré dans l'étude de Luo et Ollis. En effet, lorsqu'ils comparent des expériences en monocomposé et en mélange pour un mélange équimolaire de toluène et de trichloréthylène à des concentrations de l'ordre de quelques centaines de ppm, ils observent une diminution de la conversion du trichloréthylène mais pas d'effet sur celle du toluène [5]. Ils montrent donc également que le mélange est inhibiteur pour le trichloréthylène mais pour des concentrations 1000 fois supérieures aux concentrations typiques de l'air intérieur. Les résultats présentés ici démontrent que cet effet de mélange existe également à des concentrations proches des concentrations typiques de l'air intérieur.

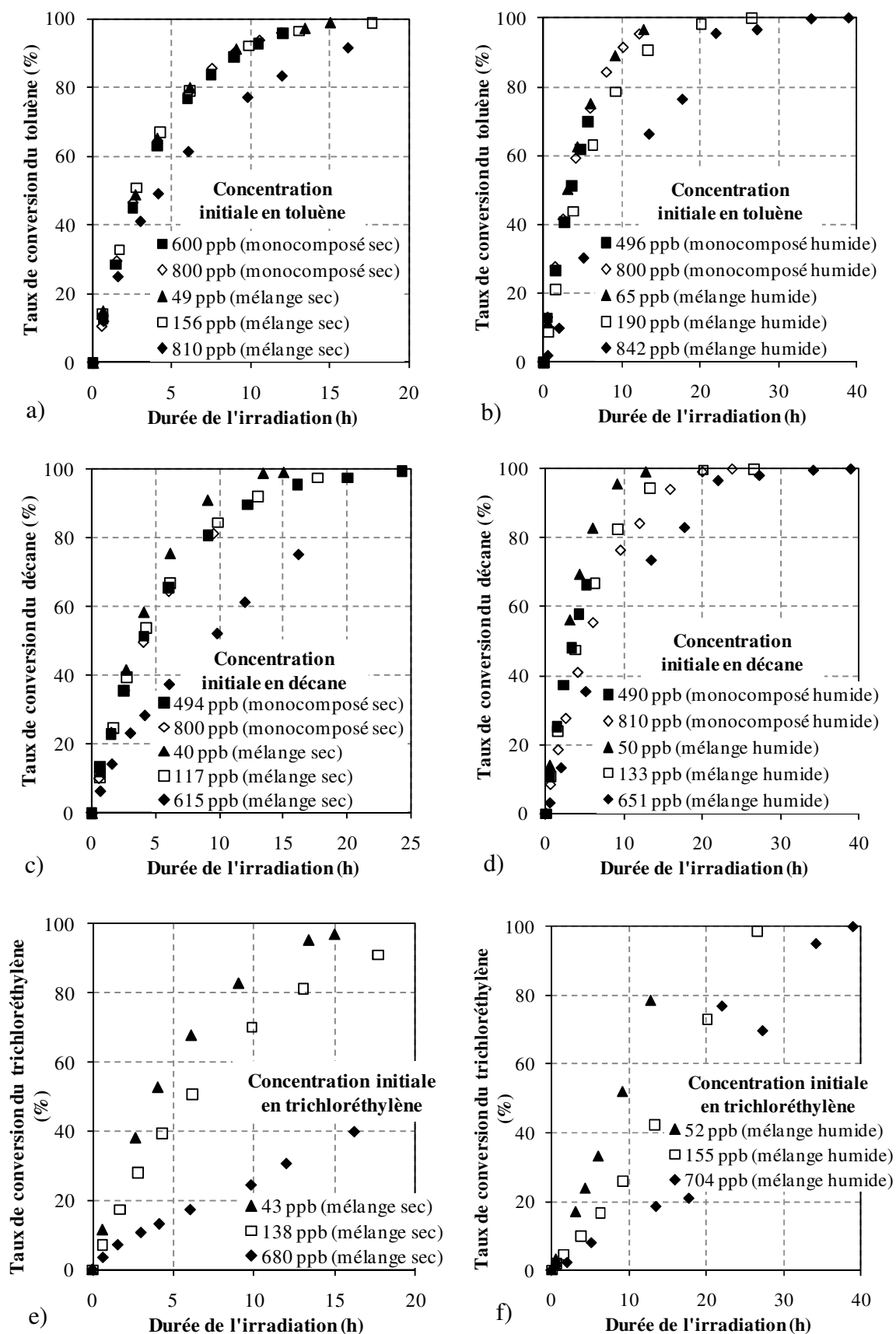


Figure 3 - Evolution temporelle du taux de conversion du toluène, du décane et du trichloréthylène en monocomposés et en mélange en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c, e) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b, d, f) et en réacteur statique - $C_0 = 40-842$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

A concentration élevée (entre 615 et 842 ppb) (Figure 2), deux phases sont visibles sous air humide : (i) avant 18 h d'irradiation et (ii) après 18 h d'irradiation. Sous air sec, la durée de l'expérience ne permet d'observer que la première phase. Lors de la première phase, avant 18 h, les trois composés ont le même comportement qu'à faible concentration : le toluène et le décane ont des profils exponentiels décroissants, et le trichloréthylène est dégradé très lentement par rapport à son comportement en monocomposé. Comme à faible concentration (< 200 ppb), l'effet de mélange est seulement visible sur le profil du trichloréthylène. Cependant, le toluène et le décane subissent également un effet de mélange. En effet, leurs taux de conversion augmentent plus lentement qu'à faible concentration (Figure 3). Ce point est important car, en monocomposé, les concentrations initiales du toluène et du décane n'avaient pas d'influence sur l'évolution temporelle de leurs taux de conversion. De plus, en mélange, à basse concentration, l'évolution temporelle des taux de conversion est la même qu'en monocomposé, comme le montre la Figure 3. Par conséquent, pour notre mélange ternaire, des concentrations initiales en COV supérieures à 200 ppb entraîneraient un effet de mélange sur la conversion du toluène et du décane. Le cas du trichloréthylène est là encore particulier puisque, que ce soit en air sec ou en air humide, sa vitesse de conversion diminue lorsque sa concentration initiale augmente, quelle que soit sa concentration initiale.

Après 18 h d'irradiation, la phase (ii) commence. Les concentrations des trois COV et particulièrement celle du trichloréthylène chutent alors rapidement puis se stabilisent pour retrouver un profil exponentiel décroissant. A 18 h, un phénomène particulier a donc lieu. Ces points seront discutés dans la partie VI.B.1.c.

VI.B.1.b Etude cinétique de la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à faible concentration

Comme pour les expériences réalisées avec un seul COV, afin de déterminer les pseudo-ordres et les constantes de vitesse apparentes des dégradations du toluène et du décane en mélange, l'évolution de $\ln(dC/dt)$ a été tracée en fonction de $\ln C$ pour chaque expérience. Pour cela, la vitesse de dégradation a tout d'abord été calculée en déterminant des équations polynomiales décrivant les profils de dégradation du décane et du toluène puis en dérivant ces équations afin d'obtenir des équations polynomiales pour les vitesses de dégradation. La Figure 4 représente $\ln(dC/dt)$ en fonction de $\ln C$.

Les pseudo-ordres et les constantes de vitesse apparentes obtenus par régression linéaire des données de la Figure 4 sont regroupés dans le Tableau 1, accompagnés de leur erreur-type. Les pseudo-ordres n sont proches de 1, sauf pour le cas du décane avec une concentration initiale de 71 ppb pour lequel n est égal à 0,316 ; un manque de points de mesure peut expliquer cette exception. Comme dans le cas des dégradations en monocomposé, il est supposable que les réactions de dégradation du décane et du toluène sont de pseudo-premier ordre.

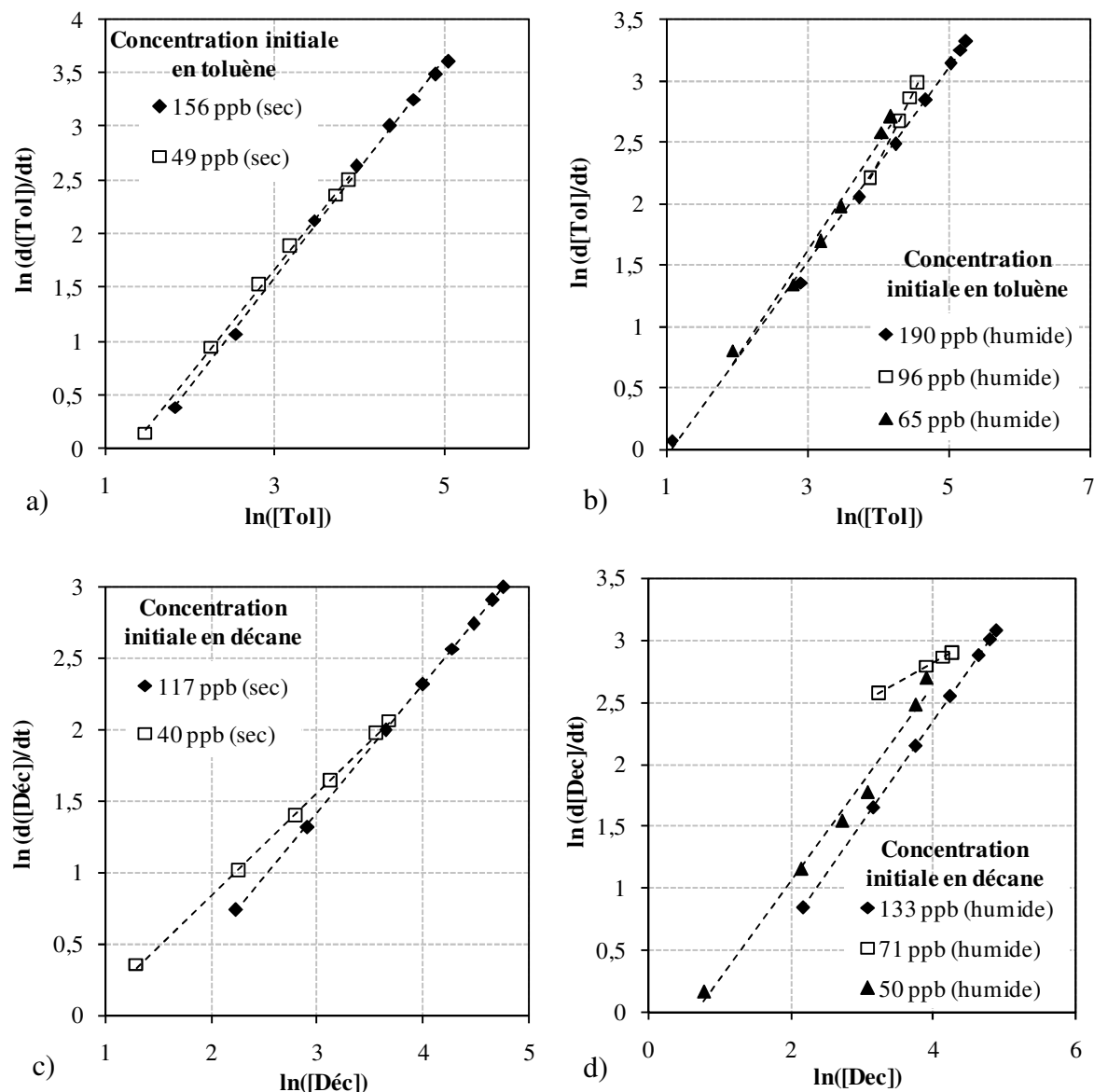


Figure 4 - Evolution de $\ln(dC/dt)$ en fonction de $\ln C$ pour le toluène et pour le décane pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b, d) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

		Concentrations initiales	Toluène	Décane
n	Sec	$[Tol]_0 = 49$ ppb ; $[Déc]_0 = 40$ ppb	$0,870 \pm 0,040$	$0,800 \pm 0,020$
		$[Tol]_0 = 156$ ppb ; $[Déc]_0 = 117$ ppb	$1,020 \pm 0,020$	$0,898 \pm 0,004$
	Humide	$[Tol]_0 = 65$ ppb ; $[Déc]_0 = 50$ ppb	$0,860 \pm 0,050$	$0,790 \pm 0,040$
		$[Tol]_0 = 96$ ppb ; $[Déc]_0 = 71$ ppb	$1,133 \pm 0,003$	$0,316 \pm 0,002$
		$[Tol]_0 = 190$ ppb ; $[Déc]_0 = 133$ ppb	$0,790 \pm 0,010$	$0,819 \pm 0,001$
k_{app} (h ⁻¹)	Sec	$[Tol]_0 = 49$ ppb ; $[Déc]_0 = 40$ ppb	$0,390 \pm 0,040$	$0,420 \pm 0,030$
		$[Tol]_0 = 156$ ppb ; $[Déc]_0 = 117$ ppb	$0,230 \pm 0,020$	$0,279 \pm 0,004$
	Humide	$[Tol]_0 = 65$ ppb ; $[Déc]_0 = 50$ ppb	$0,380 \pm 0,070$	$0,600 \pm 0,080$
		$[Tol]_0 = 96$ ppb ; $[Déc]_0 = 71$ ppb	$0,112 \pm 0,001$	$4,700 \pm 0,030$
		$[Tol]_0 = 190$ ppb ; $[Déc]_0 = 133$ ppb	$0,430 \pm 0,030$	$0,395 \pm 0,002$

Tableau 1 - Liste des ordres globaux de réaction et des constantes de vitesse apparentes pour la dégradation du toluène et du décane en mélange, en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

Afin de comparer les constantes de vitesse apparentes en monocomposé et en mélange, elles ont été recalculées en fixant le pseudo-ordre à un. La Figure 5 représente $\ln(C_0/C)$ en fonction de la durée de l'irradiation. Les constantes de vitesse ont été déterminées en calculant les pentes des droites ainsi obtenues. Ces constantes sont regroupées dans le Tableau 2, accompagnées de leur erreur-type.

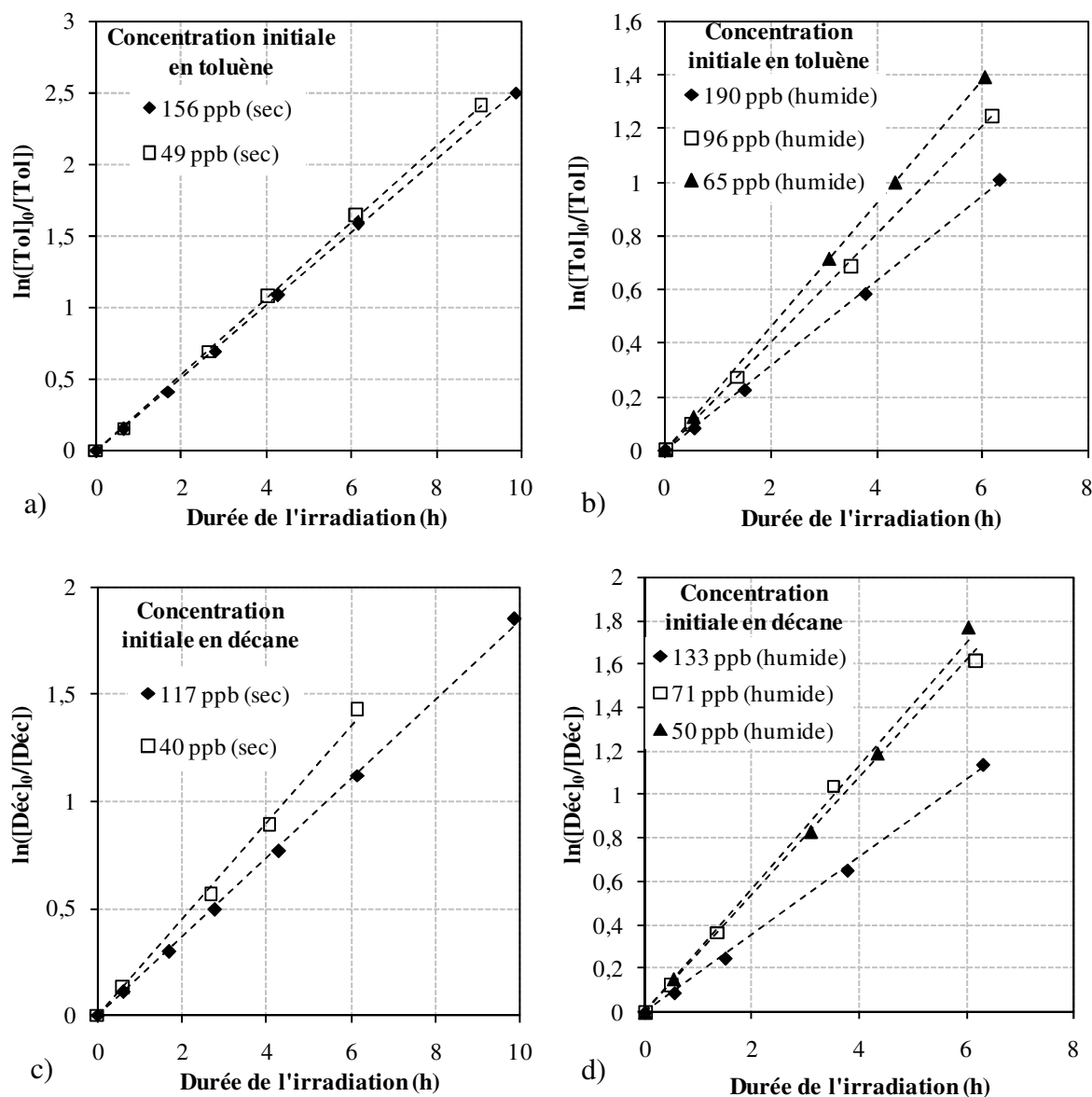


Figure 5 - Evolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction de la durée de l'irradiation t pour le toluène et pour le décane pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c) et en air humide ($[H_2O]=13\,000$ ppm) (b, d) et en réacteur statique - $C_0 = 40\text{-}190$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

	Concentrations initiales	Toluène	Décane
Sec	$[Tol]_0 = 49$ ppb ; $[Déc]_0 = 40$ ppb	$0,276 \pm 0,004$	$0,226 \pm 0,004$
	$[Tol]_0 = 156$ ppb ; $[Déc]_0 = 117$ ppb	$0,230 \pm 0,010$	$0,185 \pm 0,002$
Humide	$[Tol]_0 = 65$ ppb ; $[Déc]_0 = 50$ ppb	$0,230 \pm 0,001$	$0,283 \pm 0,005$
	$[Tol]_0 = 96$ ppb ; $[Déc]_0 = 71$ ppb	$0,201 \pm 0,001$	$0,270 \pm 0,007$
	$[Tol]_0 = 190$ ppb ; $[Déc]_0 = 133$ ppb	$0,158 \pm 0,002$	$0,178 \pm 0,002$

Tableau 2 - Liste des constantes de vitesse apparentes pour la dégradation du toluène et du décane en mélange, en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) et en air humide ($[H_2O]=13\,000$ ppm) et en réacteur statique - $C_0 = 40\text{-}190$ ppb ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Les constantes de vitesse apparentes obtenues ont été représentées sur la Figure 6 en fonction de la concentration initiale, accompagnées des valeurs obtenues en monocomposé. Cette figure montre qu'à faible concentration, l'influence du mélange sur les constantes de vitesse est visible uniquement sur certaines expériences. Le mélange semble avoir cependant tendance à diminuer la constante de vitesse. Chen et Zhang [6] n'observent pas d'effet de mélange sur les vitesses de dégradation du toluène et du décane à des concentrations respectives de 260 et 170 ppb pour des mélange à 2 ou 3 composés de même famille chimique. Par contre, ils notent une diminution de l'efficacité photocatalytique de 75 % pour ces mêmes composés dans des mélanges à 16 composés. Ils attribuent cela à une compétition d'adsorption entre les composés. Nos résultats montrent donc qu'à faible concentration, il peut y avoir une compétition d'adsorption entre COV même avec des mélanges contenant peu de COV, en l'occurrence entre le toluène et le décane.

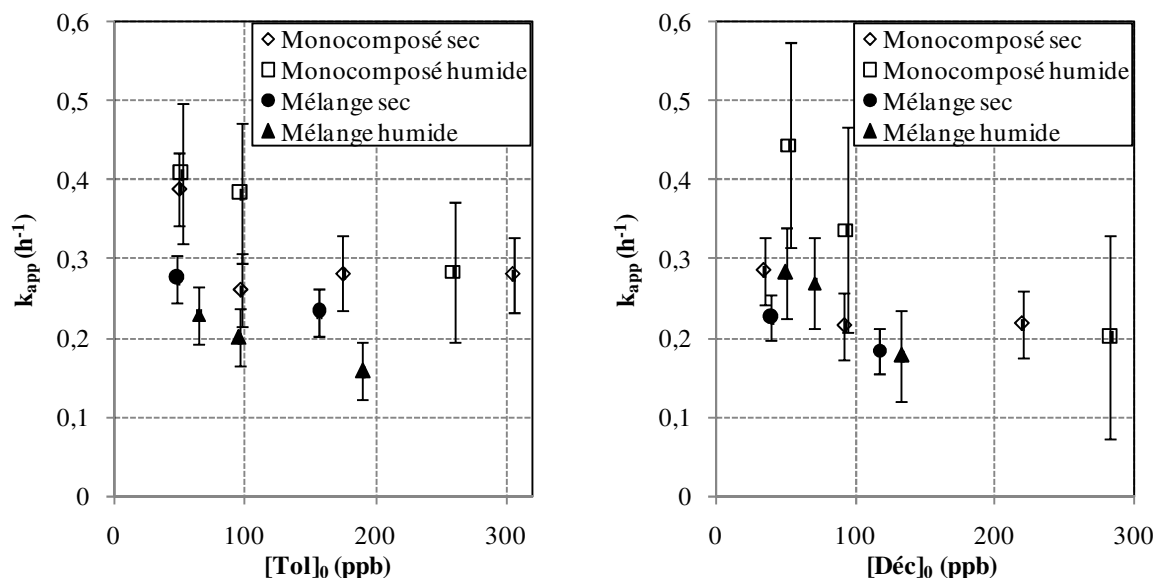


Figure 6 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en toluène et en décane au cours de la dégradation photocatalytique du toluène et du décane en mélange et en monocomposé en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) – $C_0^{Tol} = 49-305$ ppb ; $C_0^{Déc} = 34-283$ ppb ; HR = 0 ou 50 % ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10$ mW.cm⁻²

Le mélange semble avoir un effet nettement plus significatif sur la vitesse de dégradation du trichloréthylène, un composé de nature chimique différente du toluène et du décane. Deux hypothèses peuvent expliquer cela : (i) Il existe une compétition d'adsorption entre le trichloréthylène et le décane ou le toluène sur les mêmes sites actifs. (ii) Le mécanisme de dégradation du trichloréthylène est modifié par le mélange. La première hypothèse est possible car l'énergie d'adsorption du trichloréthylène sur TiO_2 (85 kJ.mol⁻¹) est supérieure à celle du toluène (80 kJ.mol⁻¹). D'après ces énergies d'adsorption, le toluène serait plus apte à s'adsorber sur TiO_2 que le trichloréthylène si une compétition d'adsorption avait lieu. Cependant, ces énergies d'adsorption sont proches et ne peuvent donc pas expliquer que l'effet du mélange est très significatif sur le trichloréthylène mais peu significatif sur le toluène. De plus, les composés du mélange sont tous de natures très différentes et la compétition d'adsorption entre le décane et le toluène semble modérée. La seconde hypothèse

semble être la plus probable car le trichloréthylène a un mécanisme de dégradation particulier en monocomposé. En effet, sa dégradation est caractérisée par la formation de radicaux Cl^\bullet , avec lesquels le trichloréthylène réagit. Cela a pour effet d'accélérer sa dégradation (voir chapitre V). En mélange, ces radicaux pourraient être formés et ne réagiraient pas qu'avec le trichloréthylène, mais également avec le toluène, le décane et leurs intermédiaires réactionnels. Une partie des radicaux Cl^\bullet ne serait donc pas disponible pour la dégradation du trichloréthylène. Cela expliquerait pourquoi sa dégradation est beaucoup moins rapide en mélange qu'en monocomposé.

L'effet de la vapeur d'eau sur les vitesses de dégradation du toluène et du décane n'est pas significatif, au vu des constantes de vitesse apparentes obtenues en air sec et humide, regroupées dans le Tableau 2. En revanche, la vitesse de dégradation du trichloréthylène est significativement diminuée par la présence d'humidité, comme en monocomposé. Une compétition d'adsorption sur TiO_2 entre l'eau et le trichloréthylène existerait donc que ce soit en mélange ou en monocomposé.

VI.B.1.c Discussion sur la disparition des COV modèles en mélange en réacteur statique à concentration élevée

Les expériences réalisées avec des concentrations en COV proches de 700 ppb se distinguent des expériences réalisées avec des concentrations initiales proches de 100 ppb par des vitesses de dégradation des COV plus lentes et par des profils de dégradation discontinus, comme le montrent les Figure 2 et Figure 3. Ces différences pourraient s'expliquer par une compétition d'adsorption entre les COV, de la même manière qu'à faible concentration.

Après 18 h d'irradiation, les concentrations des 3 COV et plus particulièrement celle du trichloréthylène chutent. Sur la base des études de Luo et Ollis et de D'Hennezel et Ollis, cette chute des concentrations pourrait être due à l'excès de trichloréthylène par rapport au toluène et au décane après 18 h d'irradiation [5, 7]. En effet, Luo et Ollis notent une très forte augmentation de la conversion du toluène et du trichloréthylène en mélange binaire lorsqu'ils augmentent le rapport entre les concentrations du trichloréthylène et du toluène à 41 ppm/23 ppm et cette augmentation de la conversion se poursuit jusqu'à un rapport 138 ppm/23 ppm [5]. D'hennezel et Ollis observent également une augmentation, mais moins marquée, de la conversion de l'hexane et du toluène en mélange ternaire avec du trichloréthylène en excès [7]. Durant nos expériences, après 18 h d'irradiation, à l'instant de la chute des concentrations, les concentrations en toluène et en décane sont trois à quatre fois inférieures à celle du trichloréthylène. Les radicaux Cl^\bullet que le trichloréthylène libère en se dégradant sont alors disponibles pour réagir avec lui-même, ayant pour effet d'accélérer sa dégradation. Cette accélération de la dégradation du trichloréthylène conduit à la libération d'une grande quantité de radicaux Cl^\bullet . Ces radicaux réagiraient également avec le toluène et le décane, ce qui expliquerait l'accélération de la dégradation de ces deux composés lorsque la concentration du trichloréthylène chute. Le trichloréthylène, s'il est en excès, pourrait donc accélérer la dégradation de certains COV, même à des concentrations inférieures à la ppb. Cette hypothèse

pourrait être appuyée par la mise en évidence d'intermédiaires réactionnels typiques du toluène ou du décane mais chlorés. Ce point sera étudié par la suite.

Sur la base de ces résultats, l'effet de mélange sur la dégradation des COV dépend donc de la nature et de la concentration du COV. Dans la suite de ce chapitre, l'effet du mélange sera étudié du point de vue du mécanisme réactionnel à travers la formation des intermédiaires réactionnels et de la minéralisation.

VI.B.2 Etude des intermédiaires réactionnels formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique

VI.B.2.a Nature des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique

Aldéhydes	Composés chlorés	Cétones	Aromatiques	Alcools	Autres
Formaldéhyde ⁽¹⁾	Chlorométhane ⁽²⁾	Acétone	Benzène	Ethanol	Formiate de méthyle ⁽²⁾
Acétaldéhyde	Chloroéthane	MVK	Benzaldéhyde	Isopropanol	Diéthyl éther ⁽³⁾
Acroléine	Dichlorométhane	Butanone		m+p-crésol	x-décènes
Propanal	Trichlorométhane	x-décanones			
Butanal	Chlorobenzène				
Pentanal	1,1-dichloroacétone				
Glyoxal ⁽¹⁾	Phosgène ⁽⁴⁾				
Méthyl glyoxal ⁽¹⁾					

⁽¹⁾ Analysé seulement à faibles concentrations initiales en COV

⁽²⁾ Détectés uniquement en air sec

⁽³⁾ Détecté uniquement avec des concentrations initiales en COV élevées

⁽⁴⁾ Analysé seulement avec des concentrations initiales en COV de l'ordre de 250 ppb en air sec

Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique

Durant la dégradation photocatalytique des COV en mélange, 27 intermédiaires réactionnels ont été détectés. Ils sont regroupés dans le Tableau 3. Les familles les plus représentées sont celle des aldéhydes et celle des composés chlorés. Les composés qui se forment dans les plus grandes quantités sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Les études antérieures se penchant sur la formation des intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique de COV en mélange rapportent également la formation majoritaire de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. A partir de différents mélanges, par exemple un mélange de 27 COV caractéristique de l'air d'immeubles de bureaux ou un mélange de 10 COV caractéristique de l'émission d'un produit d'entretien, Hodgson et al. identifient le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acide formique et l'acide acétique comme intermédiaires [2-4]. Sun et al. ont également identifié le formaldéhyde et l'acétaldéhyde parmi les principaux intermédiaires réactionnels lors du traitement photocatalytique de l'air

d'une cabine d'avion [17]. Dans une pièce ordinaire soumis à un traitement photocatalytique, Disdier et al. observent aussi la formation majoritaire des deux composés ainsi que de l'acétone [8]. De même, Tokarek et al. remarquent une augmentation de la concentration en formaldéhyde lors du test d'un épurateur commercialisé, avec un mélange de départ de formaldéhyde, de toluène, de limonène et d'oxydes d'azote [18]. Ces études sont réalisées à partir de mélanges contenant de nombreux composés. Pour notre étude, le mélange ne contient que trois composés, dont les mécanismes de dégradation ont été déterminés auparavant. Ceci nous permet de déterminer l'effet de mélange sur les intermédiaires réactionnels et donc sur le mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique des 3 COV modèles.

La comparaison des intermédiaires réactionnels formés en monocomposé et en mélange montre que la plupart des intermédiaires retrouvés en mélange ont été détectés lors des dégradations des COV modèles isolés, excepté le chlorobenzène et la 1,1-dichloroacétone. Le mélange a donc peu d'effet sur la nature des intermédiaires réactionnels puisque seulement deux intermédiaires sur les 27 détectés sont spécifiquement formés en mélange et puisque les intermédiaires majoritaires en monocomposé, c'est à dire le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, sont aussi majoritaires en mélange. Le chlorobenzène et la 1,1-dichloroacétone sont probablement formés à la suite de réactions entre intermédiaires issus de deux ou trois COV modèles différents. L'hypothèse du paragraphe VI.B.1.c sur la possible réactivité des radicaux Cl^\bullet formés à partir du trichloréthylène avec les autres COV modèles ou/et leurs intermédiaire réactionnels est donc confirmée. Le chlorobenzène peut provenir par exemple de la réaction entre un radical benzylique et un radical Cl^\bullet et la 1,1-dichloroacétone d'une réaction entre un radical HCCl_2^\bullet et une molécule d'acétaldéhyde. Young et al. [9] ont également détecté des intermédiaires aromatiques chlorés (chlorométhylbenzènes) lors de la dégradation du toluène et du trichloréthylène en mélange, mais avec des concentrations initiales en COV supérieures à la ppm. De même, avec un mélange binaire toluène/2-propanol à des concentrations comprises entre 80 et 400 ppb, Vildoza et al. identifient plusieurs intermédiaires qui n'apparaissent pas en monocomposé ; ils en déduisent que ces intermédiaires sont issus de réactions entre les intermédiaires du toluène et ceux du 2-propanol [10]. Nos résultats confirment donc que des recombinaisons entre intermédiaires de différents COV sont possibles et cela, même avec des concentrations initiales inférieures à la ppm.

VI.B.2.b Profils de formation des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique

La Figure 7 représente l'évolution temporelle des concentrations d'une majorité des intermédiaires réactionnels identifiés présentés dans le Tableau 3, pour une concentration initiale de chaque COV modèle d'environ 800 ppb et en condition humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm). Les profils temporels de tous les intermédiaires comprennent les trois phases habituelles, comme lors des expériences avec un seul COV modèle : (i) une phase de

formation (ii) un maximum (iii) une phase de disparition. Cependant, il est possible de distinguer quatre types d'intermédiaires réactionnels : (i) les intermédiaires primaires représentés sur la Figure 7 par le benzaldéhyde, (ii) les aldéhydes aliphatiques, (iii) les composés chlorés et (iv) les alcools et la 2-butanone.

Intermédiaires primaires : comme en monocomposé, les intermédiaires primaires ont les pics de concentration qui interviennent le plus tôt. Ils sont représentés sur la Figure 7 par le benzaldéhyde qui atteint sa concentration maximale de 3,1 ppb après 5 h d'irradiation. Après avoir atteint leurs maximums, les intermédiaires primaires disparaissent de la phase gazeuse ; le benzaldéhyde est ainsi éliminé totalement après 27 h d'irradiation. La Figure 8, qui regroupe les profils des principaux intermédiaires réactionnels obtenus lors des dégradations des COV modèles seuls et en mélange, montre que, pour le benzaldéhyde, les mêmes concentrations sont retrouvées en monocomposé et en mélange. Cette figure montre néanmoins qu'en mélange, le profil de formation du benzaldéhyde est plus allongé sur la durée. La durée d'irradiation nécessaire à l'élimination du benzaldéhyde est ainsi de 27 h en mélange alors qu'en monocomposé, elle est de 12 h. Cet effet de mélange sur la formation du benzaldéhyde est à mettre en relation avec la durée d'irradiation nécessaire à l'élimination totale du toluène puisque le benzaldéhyde est formé suite à la dégradation du toluène. Cette durée est plus longue en mélange (33 h) qu'en monocomposé (17 h) (cf. Figure 3). La formation du benzaldéhyde est donc corrélée à la disparition du toluène. Le mélange n'a par conséquent que peu d'effet sur le profil temporel du benzaldéhyde.

Aldéhydes aliphatiques : les aldéhydes aliphatiques atteignent leurs concentrations maximales après 5 à 20 h d'irradiation. Ils se forment donc après les intermédiaires primaires. Cela est cohérent avec les résultats obtenus en monocomposé puisque les aldéhydes aliphatiques constituaient les principaux intermédiaires secondaires du décane et du toluène. Ils constitueraient donc toujours des intermédiaires secondaires en mélange. D'après la Figure 8, pour les aldéhydes comme pour les intermédiaires primaires, avec le mélange, les profils de formation sont plus allongés sur la durée qu'avec les COV modèles isolés. L'acétaldéhyde et le propanal ont ainsi des concentrations respectives de 18 et 6 ppb après 38 h d'irradiation, alors qu'en monocomposé, la durée d'élimination totale ne dépassait pas 30 h. De plus, les quantités d'aldéhydes formées sont supérieures en mélange par rapport aux COV modèles seuls. La production des aldéhydes dans la phase gazeuse est donc favorisée par le mélange. Deux hypothèses peuvent expliquer cet effet de mélange : (i) une compétition d'adsorption aurait lieu non seulement entre les COV modèles mais également entre les COV modèles et les intermédiaires réactionnels secondaires que sont les aldéhydes. (ii) La présence de radicaux Cl^\bullet pourrait favoriser la dégradation des intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface de TiO_2 et ainsi augmenter les quantités d'intermédiaires dans la phase gazeuse. Luo et Ollis ainsi que Sauer et al. montrent en effet que les composés chlorés permettent de réduire la désactivation du photocatalyseur [5, 11] ; ils permettraient donc de dégrader les intermédiaires adsorbés à la surface de TiO_2 .

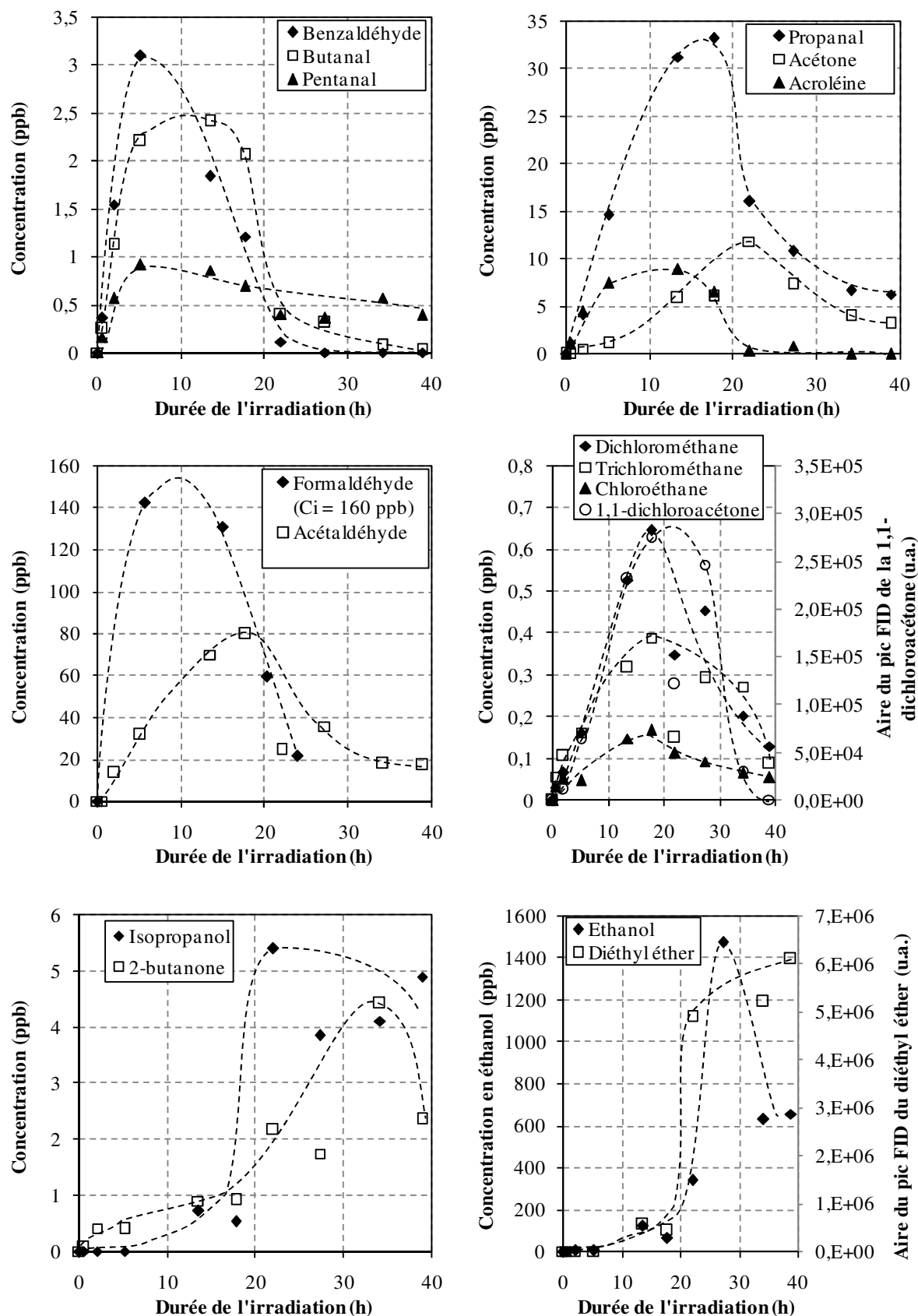


Figure 7 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels formés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{tol} = 842$ ppb ; $C_0^{déc} = 651$ ppb ; $C_0^{TCE} = 704$ ppb ; RH = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

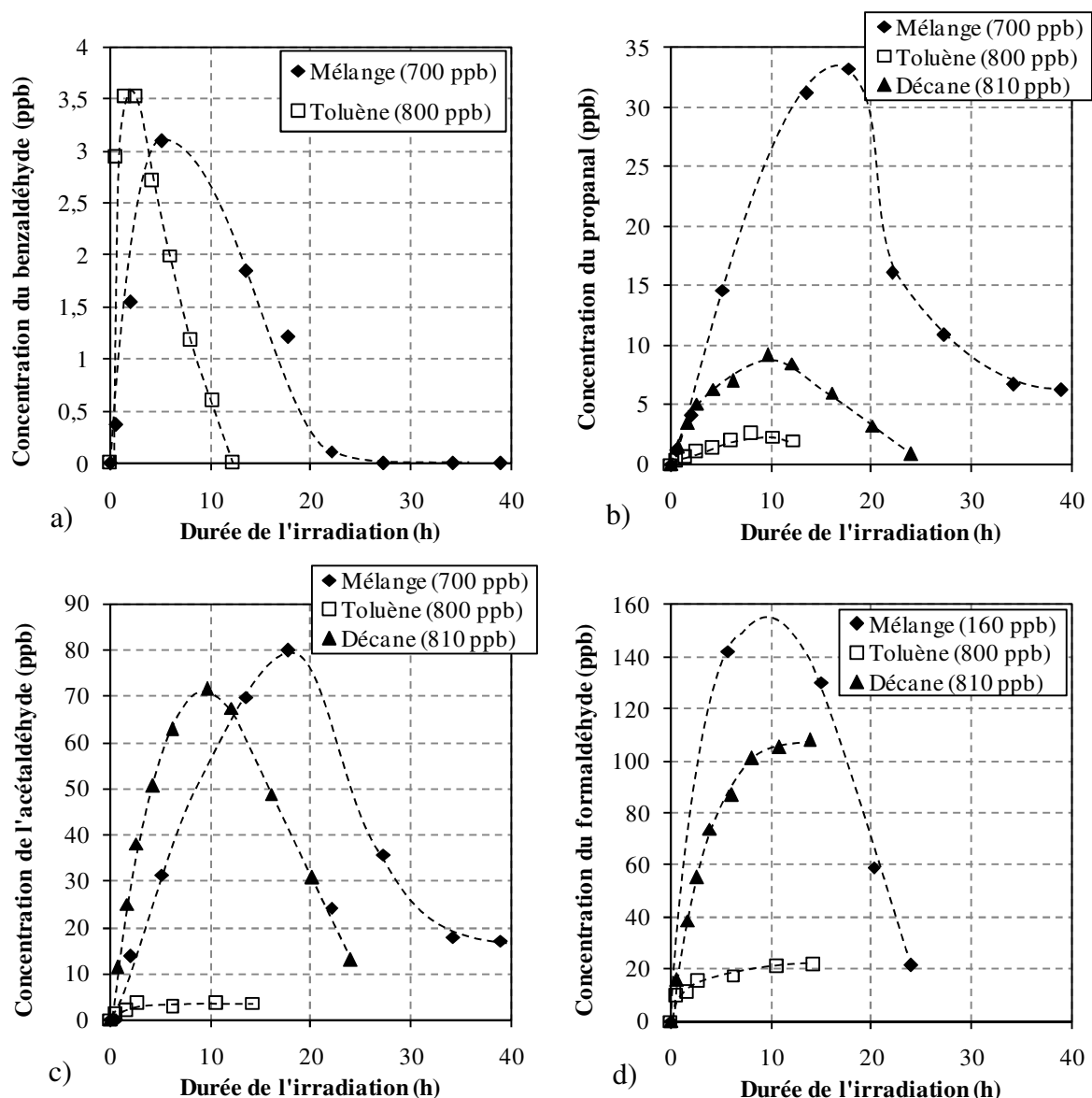


Figure 8 - Evolution temporelle des concentrations du benzaldéhyde (a), du propanal (b), de l'acétaldéhyde (c) et du formaldéhyde (d) formées lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles seuls et en mélange ($C_0^{\text{tol}} = 842$ ppb ; $C_0^{\text{déc}} = 651$ ppb ; $C_0^{\text{TCE}} = 704$ ppb) en réacteur statique - RH = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Composés chlorés : les intermédiaires chlorés constituent la troisième partie des intermédiaires réactionnels. Ils atteignent leurs maximums après environ 20 h d'irradiation. Leur formation est en moyenne plus longue que celle des aldéhydes et des intermédiaires primaires car ils sont formés à partir du trichloréthylène qui est le COV de départ le plus lent à être oxydé. Leurs profils de formation sont cependant différents de ceux observés lors de la dégradation du trichloréthylène seul. En effet, en monocomposé, ces mêmes intermédiaires chlorés avaient des concentrations qui continuaient d'augmenter alors même que le trichloréthylène avait totalement disparu depuis 15 heures. En mélange, au contraire, leurs concentrations commencent à décroître alors que le trichloréthylène n'a même pas encore totalement disparu. La dégradation des intermédiaires chlorés est donc favorisée par le

mélange. Nous ne pouvons pas conclure sur la formation du phosgène. En effet, il n'a été analysé que durant une seule expérience, réalisée avec des concentrations initiales en COV d'environ 250 ppb, et durant les 20 premières heures d'irradiation. Le profil de formation obtenu ne permet pas de conclure sur le comportement de ce composé, du fait du manque de précision de la méthode d'analyse. La concentration maximale atteinte par le phosgène a néanmoins pu être évaluée à environ 30 ppb.

Alcools et 2-butanone : la quatrième partie des intermédiaires regroupe l'éthanol, l'isopropanol, la 2-butanone et le diéthyl éther. D'après la Figure 7, les concentrations de ces intermédiaires dans la phase gazeuse augmentent très fortement à partir de 15 h d'irradiation et atteignent leurs maximums entre 20 et 40 h après le début de l'irradiation. L'éthanol est particulièrement concentré puisque sa concentration atteint quasiment 1500 ppb à 27 h. Cette forte hausse des concentrations de l'éthanol et des autres intermédiaires cités précédemment peut être rapprochée de la chute de concentration des trois COV modèles et de la lente disparition des aldéhydes, puisque tous ces événements ont lieu après 18 h d'irradiation. La soudaine accélération de la dégradation des COV modèles aurait donc eu pour effet de ralentir la disparition des aldéhydes dans la phase gazeuse mais également de générer une grande quantité d'intermédiaires et en particulier d'éthanol. Pour expliquer que l'éthanol soit généré en particulier, nous pouvons rappeler qu'il est l'un des intermédiaires finaux de tous les composés modèles, à l'image du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Même le trichloréthylène peut être une source d'éthanol, comme l'a montré Wang et al. [19]. De plus, l'humidité relative de l'air étant de 50 %, la quantité élevée de radicaux HO^\bullet disponibles rend la formation d'alcools très favorable.

VI.B.2.c Influence de la concentration initiale sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange sous air humide et en réacteur statique

Dans la partie précédente, les profils des intermédiaires réactionnels ont été présentés pour l'expérience réalisée en air humide avec des concentrations initiales en COV de 700 ppb. Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale des COV modèles sur la formation des intermédiaires réactionnels, les concentrations des intermédiaires ont également été suivies durant les deux autres expériences, réalisées avec des concentrations initiales en COV modèles de 160 et 55 ppb et décrites dans la partie VI.B.1. L'évolution temporelle des concentrations des principaux intermédiaires réactionnels est représentée sur les graphiques de la Figure 9. Comme cela est visible pour le benzaldéhyde, la concentration des intermédiaires primaires diminue lorsque la concentration initiale des COV modèles diminue. De plus, les profils de ces intermédiaires ne sont pas modifiés : leurs concentrations augmentent jusqu'à 5 à 10 h puis diminuent rapidement. Après la disparition des COV modèles, elles deviennent ainsi nulles.

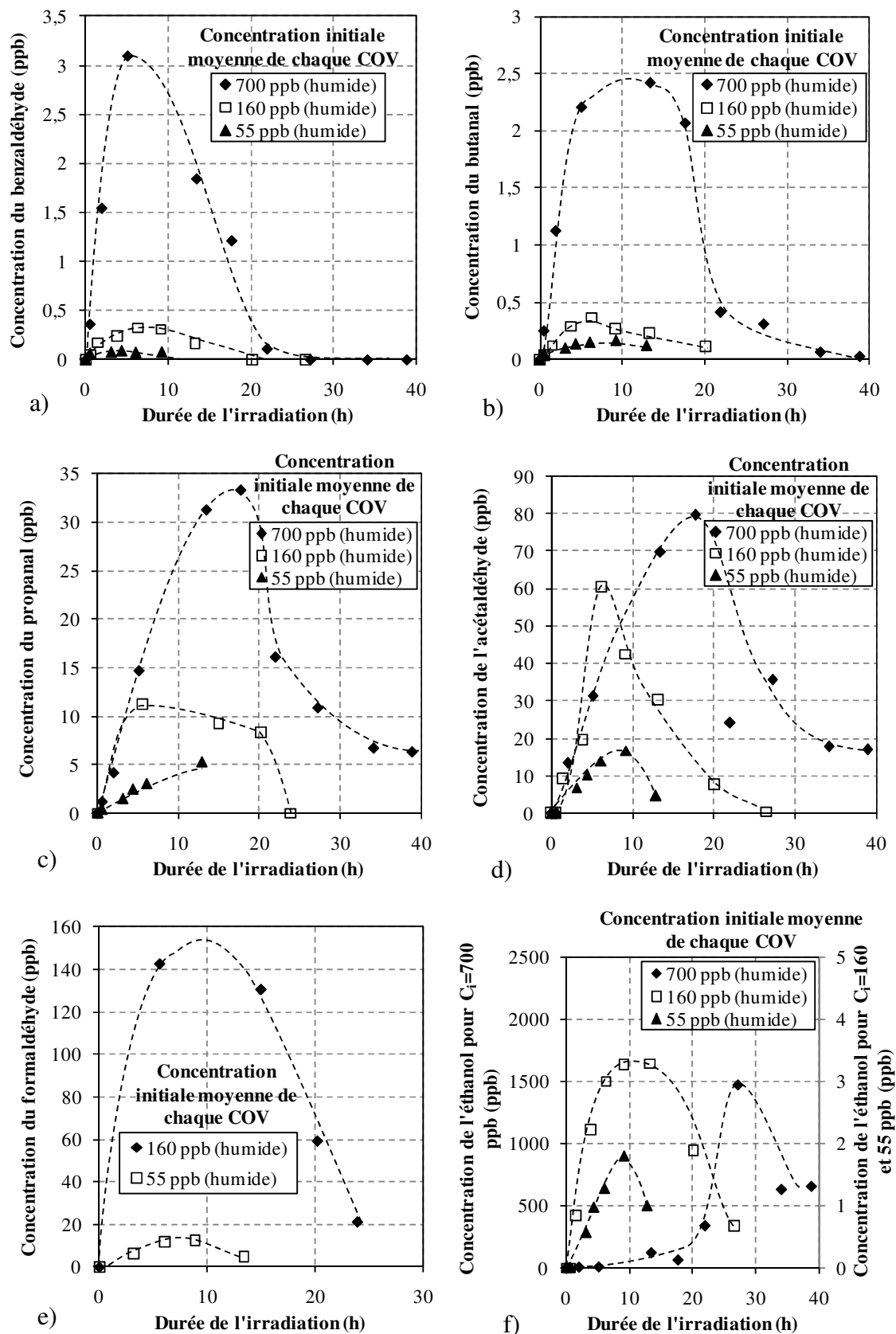


Figure 9 - Evolution temporelle des concentrations du benzaldéhyde (a), du butanal (b), du propanal (c), de l'acétaldéhyde (d), du formaldéhyde (e) et de l'éthanol (f) formées lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange pour différentes concentrations initiales en COV, en réacteur statique - $C_0 = 40\text{-}842$ ppb ; RH = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

Concernant les aldéhydes aliphatiques, comme pour le benzaldéhyde, la concentration formée diminue avec la concentration initiale en COV modèle. En revanche, leur disparition, qui est lente avec une concentration initiale en COV modèle d'environ 700 ppb, est plus rapide avec des concentrations initiales en COV modèle inférieures à 200 ppb. Ceci est cohérent avec le comportement des COV modèles. En effet, l'effet du mélange sur la vitesse de dégradation des COV modèles était supérieur lorsque leurs concentrations initiales étaient d'environ 700 ppb.

De même, pour l'éthanol comme pour les trois autres intermédiaires qui avaient une très forte hausse de concentration après 15 h d'irradiation avec 700 ppb de chaque COV modèle, avec des concentrations initiales inférieures à 200 ppb, cette hausse n'a pas lieu. Pour exemple, la concentration de l'éthanol ne dépasse pas 3 ppb et le maximum intervient après seulement une dizaine d'heures, alors que la concentration atteignait quasiment 1500 ppb après 28 h d'irradiation à hautes concentrations initiales en COV modèle. Comme pour les aldéhydes, ce phénomène est probablement lié à l'effet de mélange uniquement observé avec des concentrations initiales en COV d'environ 700 ppb.

VI.B.2.d Influence de l'humidité relative sur la formation des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur statique

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la formation des intermédiaires réactionnels, les concentrations des intermédiaires ont été suivies durant les expériences réalisées avec une humidité relative de 0 %. La nature des intermédiaires est la même qu'en air humide. Les profils de formation des principaux intermédiaires réactionnels en air sec et en air humide sont représentés sur la Figure 10. En air sec, les profils de formation ne sont pas complets puisqu'ils se limitent à 16 h d'irradiation. Il n'est donc pas possible de conclure sur la totalité de l'expérience. Cependant, les profils de formation des intermédiaires réactionnels ne semblent pas être modifiés par l'absence d'humidité dans l'air. En revanche, les concentrations formées diminuent avec une humidité relative de 0 % pour la majorité des intermédiaires et particulièrement lorsque la concentration initiale des COV modèles est inférieure à 200 ppb. Par exemple, avec des concentrations initiales en COV proches de 150 ppb, la concentration en formaldéhyde atteint 160 ppb en air humide alors qu'en air sec, elle ne dépasse pas 16 ppb. Cet effet de l'humidité relative a déjà été observé lors des dégradations du toluène et du décane isolés. En mélange, le même phénomène se produit donc. En monocomposés, cette augmentation des concentrations des intermédiaires réactionnels en air humide par rapport à l'air sec a été attribuée à une oxydation des COV modèles plus avancée. En mélange, le même phénomène pourrait se produire. La forte production d'intermédiaires réactionnels pourrait être également liée à une compétition d'adsorption sur TiO_2 entre les intermédiaires réactionnels et l'eau. C'est ce que Vildoza et al. proposent pour expliquer l'augmentation de la quantité d'intermédiaires réactionnels en présence d'eau ($\text{RH} = 60 \%$), avec un mélange initial de toluène et de 2-propanol [10].

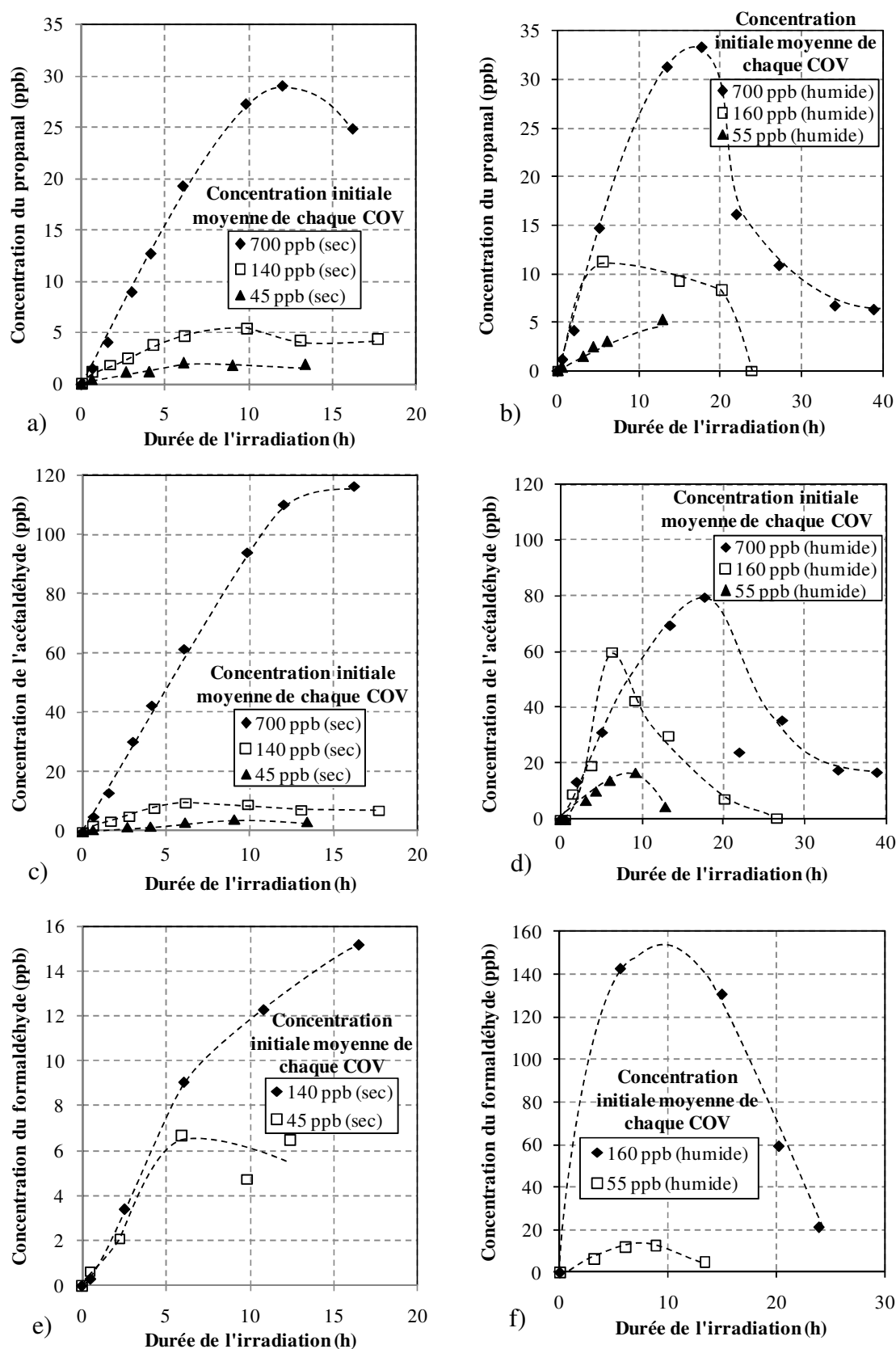


Figure 10 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations du propanal (a, b), de l'acétaldéhyde (c, d), du formaldéhyde (e, f) et de l'éthanol (g, h) formés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange entre air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm), en réacteur statique - $C_0 = 40$ -842 ppb ; $I = 7$ -11 mW.cm⁻²

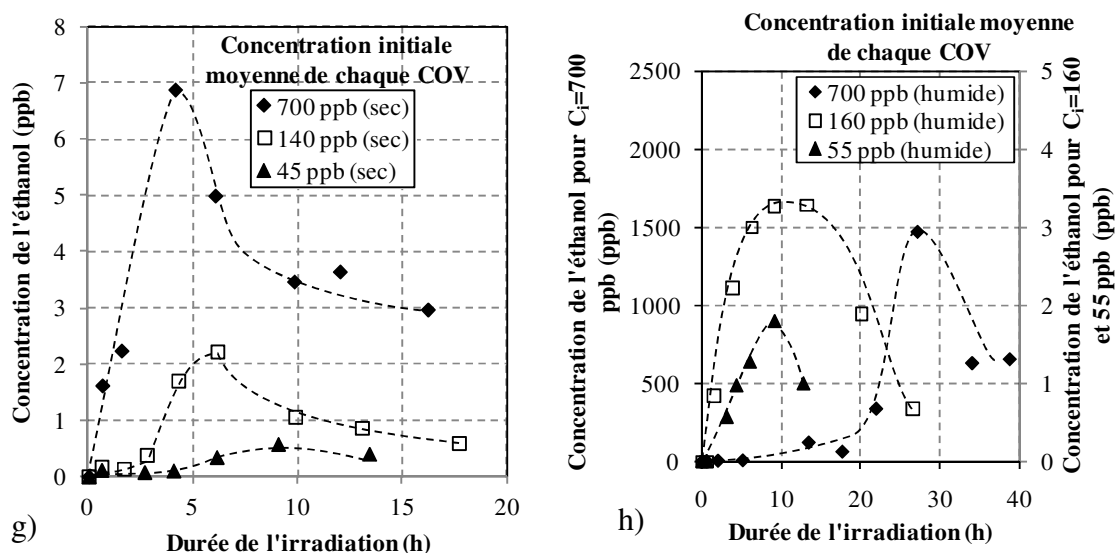


Figure 8 (suite) - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations du propanal (a, b), de l'acétaldéhyde (c, d), du formaldéhyde (e, f) et de l'éthanol (g, h) formés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange entre air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm), en réacteur statique - $C_0 = 40-842$ ppb ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

VI.B.3 Formation de CO et CO₂ durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique

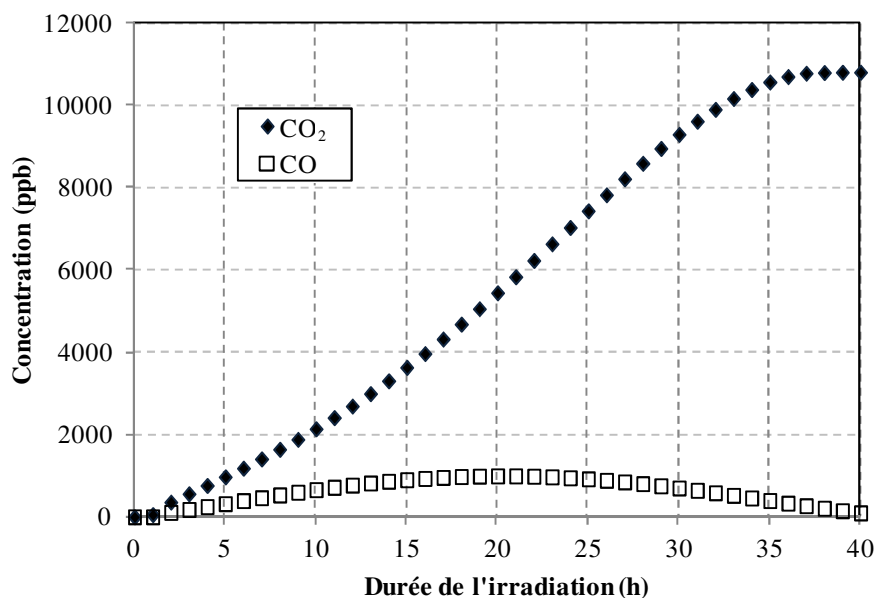


Figure 11 - Evolution temporelle des concentrations de CO et CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{tol} = 800$ ppb ; $C_0^{dec} = 700$ ppb ; $C_0^{TCE} = 700$ ppb ; RH = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11$ mW.cm⁻²

La Figure 11 représente les profils de formation de CO et de CO₂ au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm). Cette expérience a été réalisée avec des concentrations initiales en COV comprises

entre 700 et 800 ppb. Pour alléger les représentations graphiques, les valeurs des concentrations en CO_2 et CO correspondent à la moyenne des 6 valeurs obtenues sur une heure de mesure par spectrométrie FTIR.

D'après les profils obtenus, CO_2 se forme dès le début de la dégradation, comme lors de la dégradation du toluène et du décane en monocomposés. La concentration augmente jusqu'à 36 h, où elle se stabilise à 11 000 ppb. Le taux de minéralisation atteint alors 77 %. La Figure 12 montre que la vitesse de formation de CO_2 $d[\text{CO}_2]/dt$ augmente jusqu'à 23 h puis diminue jusqu'à 36 h. Il s'agit d'un profil de CO_2 typique de la dégradation du toluène qui s'expliquerait par le fait que les intermédiaires primaires aromatiques du toluène se minéralisent plus lentement que les intermédiaires secondaires aliphatiques. A 23 h, la majorité des intermédiaires réactionnels seraient donc des intermédiaires aliphatiques. La Figure 7 montre en effet que le benzaldéhyde, l'un des intermédiaires primaires principaux du toluène, a presque totalement disparu de la phase gazeuse après 23 h d'irradiation.

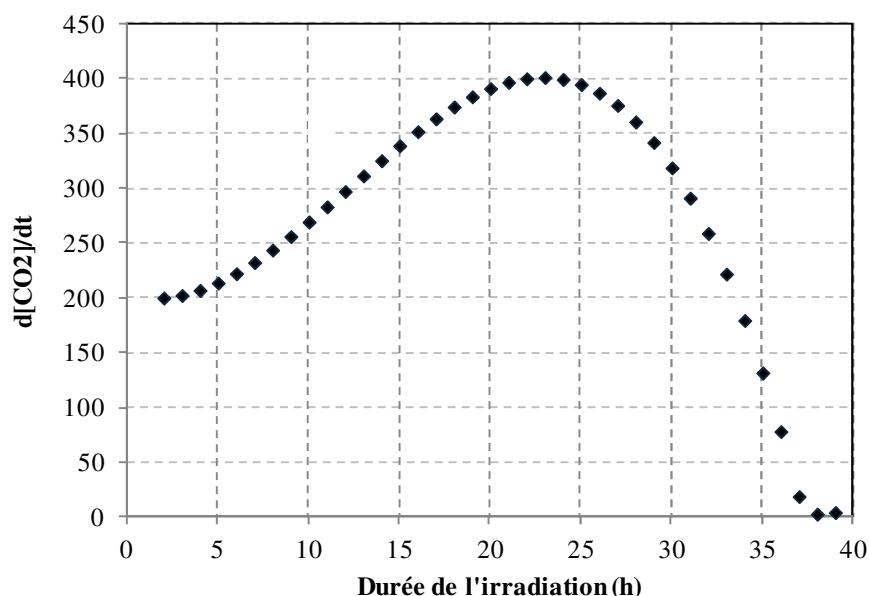


Figure 12 - Evolution temporelle de $d[\text{CO}_2]/dt$ au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{\text{tol}} = 800$ ppb ; $C_0^{\text{déc}} = 700$ ppb ; $C_0^{\text{TCE}} = 700$ ppb ; RH = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$

D'après la Figure 11, CO se forme également dès le début du traitement photocatalytique, comme lors des expériences en monocomposés. Mais, après avoir atteint 1000 ppb à 22 h, sa concentration diminue jusqu'à 100 ppb à 40 h. Ce profil se rapproche de celui obtenu lors de la dégradation du trichloréthylène. En effet, lorsqu'il se formait à partir de toluène et de décane, CO était un produit final car sa concentration augmentait puis restait stable. La dégradation du trichloréthylène permettrait une élimination de CO , même en présence d'autres composés. Comme lors de la dégradation du trichloréthylène seul, il est probable que CO est converti en CO_2 .

VI.B.4 Bilan carbone de l'oxydation photocatalytique des COV modèles en mélange en air humide et en réacteur statique

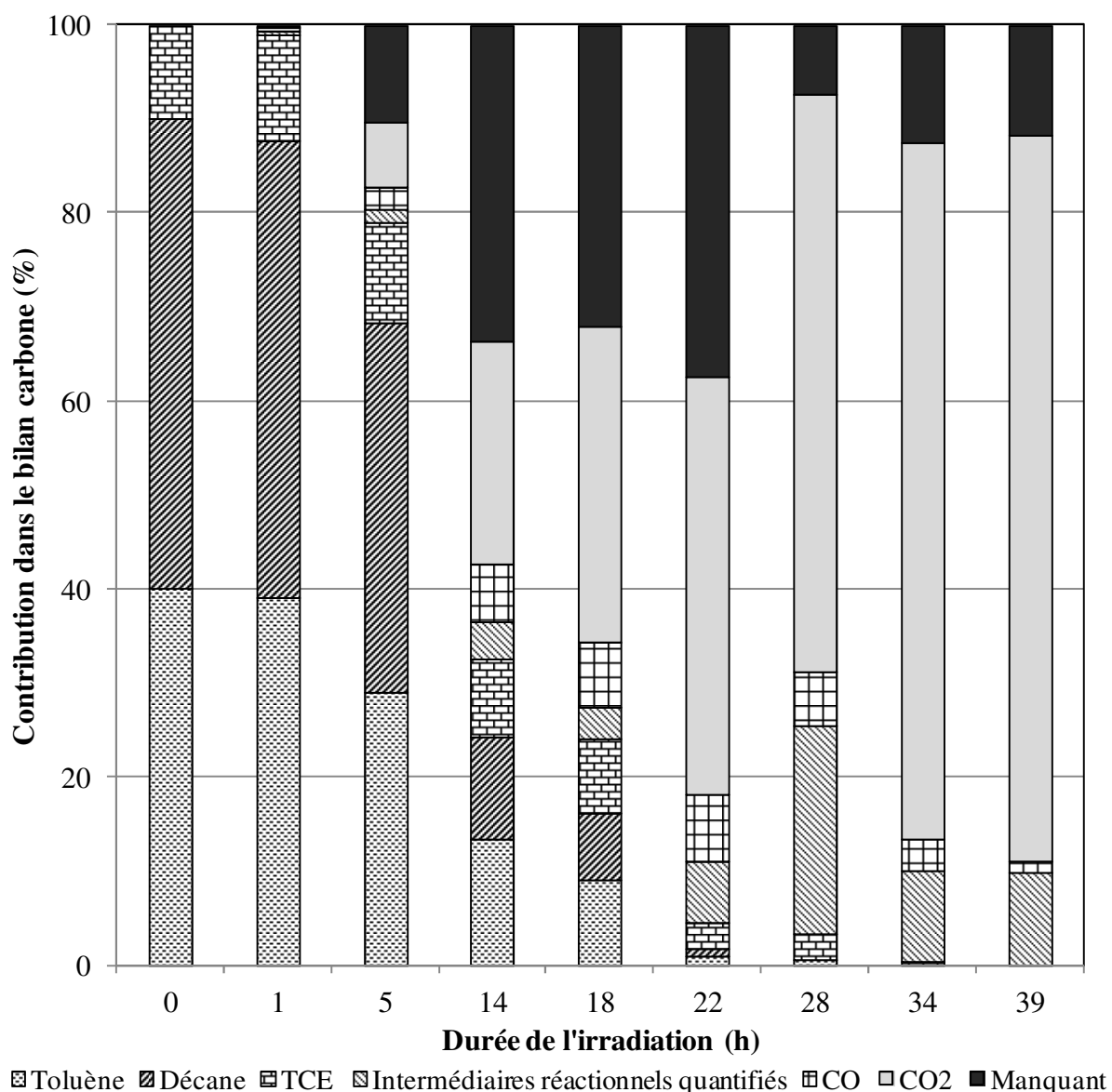


Figure 13 - Contributions du toluène, du décane, du trichloréthylène, de CO, de CO₂ et des intermédiaires réactionnels identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes – C₀ = 615-842 ppb ; HR = 50 % ([H₂O] = 13 000 ppm) ; I = 7-11 mW.cm⁻²

La Figure 13 représente l'évolution temporelle des contributions des COV modèles, des intermédiaires réactionnels quantifiés en phase gazeuse, de CO, de CO₂ et des intermédiaires réactionnels non identifiés (manquant) dans le bilan carbone, pour la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en air humide avec des concentrations initiales en COV comprises entre 615 et 842 ppb. Ce bilan carbone montre que la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés augmente jusqu'à 14 h, où elle stagne à 35 % jusqu'à 22 h. Cette contribution pourrait correspondre aux intermédiaires

réactionnels adsorbés du décane et du toluène puisque leurs dégradations ont lieu à ce moment et qu'en monocomposés, les contributions des intermédiaires réactionnels non identifiés du toluène et du décane étaient du même ordre de grandeur, 60 %, et 15 % respectivement pour le toluène et le décane. En mélange, la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés se situe donc dans la moyenne de celles obtenues en monocomposés.

Après 22 h, la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés diminue jusqu'à 28 h, où elle n'est plus que de 10 %. Parallèlement, la contribution des intermédiaires réactionnels quantifiés augmente de 7 à 22 % entre 22 h et 28 h. Ces phénomènes conjugués peuvent être reliés aux chutes de concentrations des COV modèles et particulièrement du trichloréthylène entre 18 h et 22 h. Cette accélération de la dégradation des COV modèles a provoqué une production élevée de radicaux Cl^\bullet . Ces radicaux pourraient ensuite avoir engendré une dégradation des intermédiaires réactionnels non identifiés. Une majeure partie de ces intermédiaires réactionnels non identifiés étant probablement des intermédiaires adsorbés, ils pourraient avoir produit d'autres intermédiaires réactionnels en phase gazeuse, identifiés ceux-là.

Après 28 h, la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés stagne à 10% jusqu'à 39 h. Les intermédiaires réactionnels du trichloréthylène, c'est à dire le chlorure de dichloroacétylène (DCAC) et le phosgène, qui n'ont pu être quantifiés en mélange, participent probablement en grande partie à cette contribution puisque la sélectivité de la dégradation du trichloréthylène pour ces intermédiaires est généralement élevée. Dans cette étude, une sélectivité de 33 % a été obtenue pour le phosgène à partir de trichloréthylène seul (cf. chapitre V). Après 28 h, la contribution des intermédiaires réactionnels quantifiés, quant à elle, diminue jusqu'à 34 h pour stagner à 10 % jusqu'à 39 h.

La contribution élevée des intermédiaires réactionnels quantifiés est due à la formation de l'éthanol, comme le montre la Figure 14 qui représente l'évolution temporelle des contributions dans le bilan carbone des intermédiaires réactionnels quantifiés. La formation de l'éthanol a été discutée précédemment dans la partie VI.B.2.b p. 248.

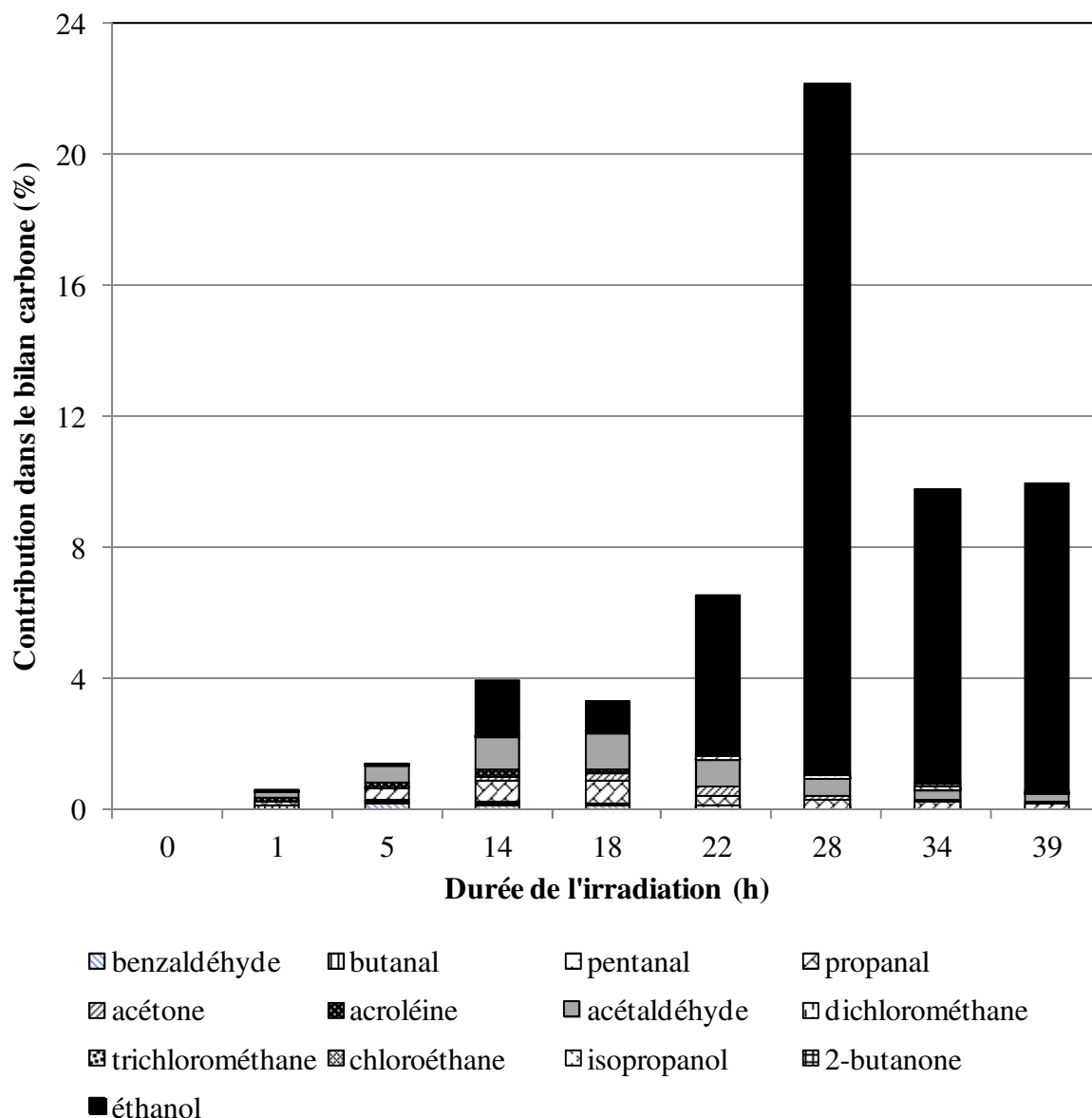


Figure 14 - Contributions des intermédiaires réactionnels identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes – $C_0 = 615\text{-}842$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $I = 7\text{-}11$ mW.cm⁻²

VI.B.5 Conclusion

Cette partie rapporte l'oxydation photocatalytique des trois COV modèles en mélange en réacteur statique. Plusieurs expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales comprises entre 40 et 842 ppb et deux humidités relatives différentes, 0 et 50 %. Durant ces expériences, les analyses ont permis de déterminer les profils de dégradation des trois COV modèles ainsi que les profils de formation des intermédiaires réactionnels, de CO et de CO₂. A partir de l'ensemble des mesures, un bilan carbone a été réalisé.

Concernant les COV modèles, il apparaît que l'effet du mélange sur leurs vitesses de dégradation dépend de leur nature et de leur concentration. Le cas du trichloréthylène se

distingue particulièrement de ceux du toluène et du décane. En effet, le trichloréthylène subit une diminution significative de sa vitesse de dégradation en raison de la présence d'autres COV, que ce soit pour des concentrations initiales comprises entre 40 et 190 ppb que pour des concentrations initiales comprises entre 615 et 842 ppb. En revanche, pour le décane et le toluène, l'effet de mélange sur leurs vitesses de dégradation est peu significatif à faible concentration mais est plus important pour les concentrations initiales les plus élevées. La cinétique rapide de dégradation du trichloréthylène chute considérablement, probablement en raison (i) d'un piégeage des radicaux Cl^\bullet , (ii) d'une adsorption réduite du trichloréthylène sur TiO_2 en présence des autres COV. Dans un cas réel où il serait en mélange avec plusieurs dizaines d'autres COV, la dégradation du trichloréthylène pourrait donc être particulièrement inhibée.

27 intermédiaires réactionnels ont été identifiés en phase gazeuse. 22 intermédiaires avaient déjà été identifiés en monocomposés. Cinq intermédiaires n'ont été identifiés qu'en mélange : le glyoxal, le méthyl glyoxal, le diéthyl éther, le 1,1-dichloroacétone et le chlorobenzène. Ces deux derniers proviendraient de réactions entre intermédiaires réactionnels issus des différents COV modèles. Ces intermédiaires se forment dans des quantités inférieures à 0,5 ppb. Comme en monocomposés, les intermédiaires principaux restent le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. En revanche, alors que durant la dégradation photocatalytique du décane, l'éthanol ne se formait qu'avec une concentration maximale de 12 ppb, en mélange en air humide et avec des concentrations initiales élevées, il apparaît comme un intermédiaire majeur, en atteignant une concentration maximale de 1500 ppb. Son mécanisme de formation pourra être déterminé ultérieurement. De plus, le mélange inhibe l'élimination des intermédiaires réactionnels de la phase gazeuse car leurs concentrations diminuent plus lentement qu'en monocomposés. Ce résultat montre l'importance de travailler avec des mélanges de COV dans les études pour la quantification des performances des systèmes de traitement photocatalytique de l'air intérieur.

La comparaison des concentrations des intermédiaires réactionnels entre air sec et air humide montre de plus que l'humidité est responsable d'une augmentation de la quantité d'intermédiaires réactionnels en phase gazeuse. La concentration du formaldéhyde est notamment multipliée par 10 et celle de l'éthanol par 500. Une étude plus approfondie sur ce point serait nécessaire.

L'étude de la formation de CO et de CO_2 montre que CO_2 est le seul composé qui peut être considéré comme un produit final en mélange. Après 39 h d'expérience, la mesure de CO_2 a permis de calculer un taux de minéralisation des COV modèles de 77 % en air humide ; cette valeur étant proche de celles obtenues en monocomposés, le mélange n'aurait globalement pas d'effet sur le mécanisme de minéralisation des COV. CO se forme également mais, comme dans le cas du trichloréthylène, il est transformé en CO_2 . La présence de trichloréthylène permettrait l'oxydation de CO en CO_2 . Ce point pourrait faire l'objet d'une étude spécifique plus approfondie.

Le bilan carbone a permis d'observer que la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés atteint 35 % mais diminue ensuite à 10 %. Ces deux phases correspondraient (i) à l'apparition d'intermédiaires réactionnels adsorbés à partir de la dégradation du toluène et du décane puis (ii) à l'apparition des intermédiaires chlorés du trichloréthylène tels que le phosgène ou le chlorure de dichloroacétyle.

La partie suivante va traiter de la dégradation photocatalytique d'un mélange identique à celui utilisé en réacteur statique mais, cette fois, en réacteur dynamique. Cette seconde partie du chapitre sur le mélange permettra de déterminer si l'effet de mélange est observable dans deux réacteurs différents.

VI.C Dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

VI.C.1 Elimination des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

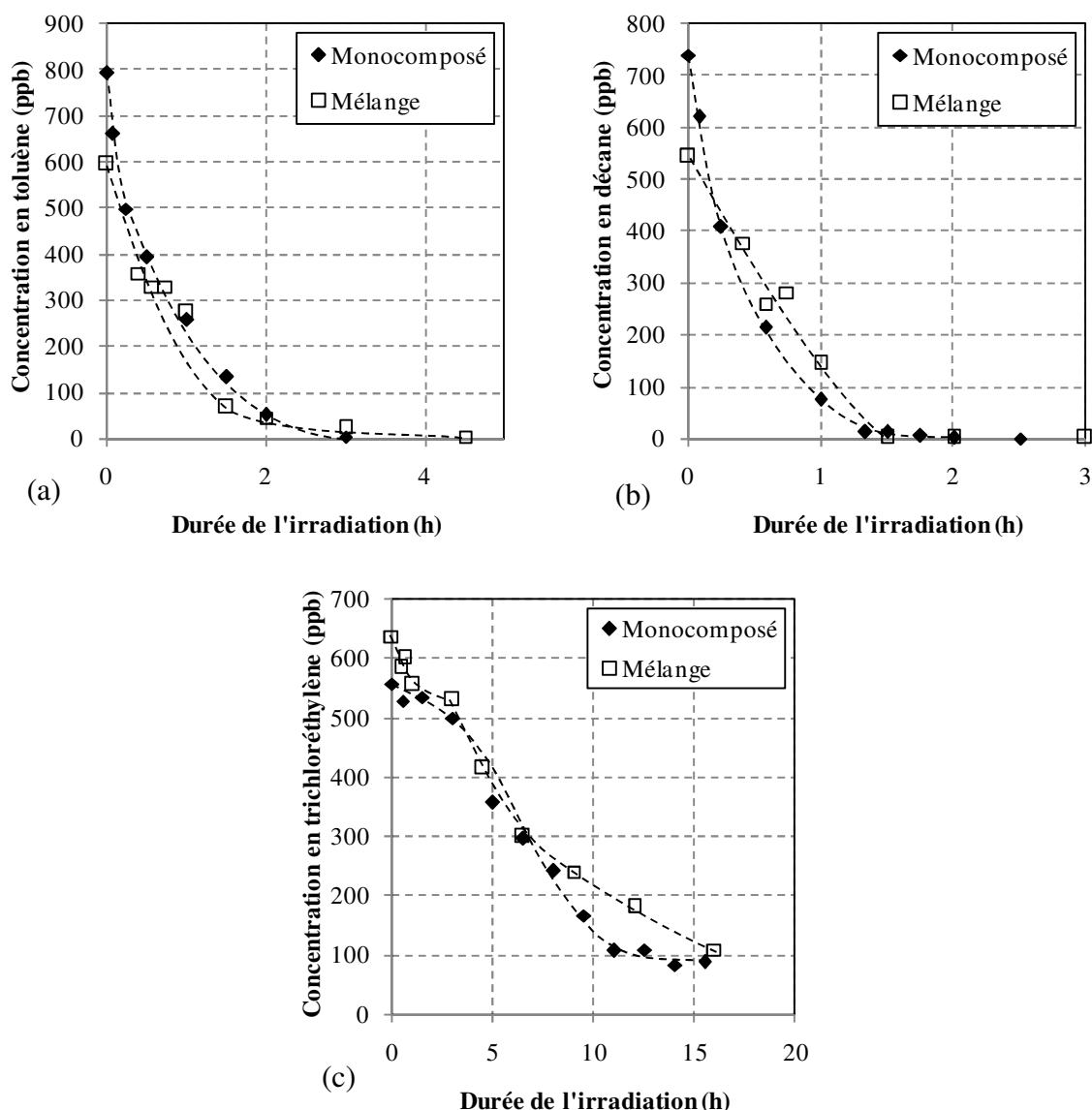


Figure 15 – Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du toluène, (b) du décane et (c) du trichloréthylène lors de leur dégradation photocatalytique en mélange et en monocomposés en réacteur dynamique – $C_0 = 543\text{-}793$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

La dégradation des COV modèles dans le réacteur dynamique a également été étudiée pour un mélange équimolaire des trois COV de l'étude. Comme en monocomposés, une seule gamme de conditions initiales a été testée à travers deux répétitions de l'essai avec des concentrations initiales de chaque COV proches de 800 ppb (comprises entre 543 et 637 ppb), une humidité relative de 50 % ($[H_2O] = 13\,000\text{ ppm}$), un débit de circulation de l'air dans la boucle de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et une irradiation UV de $0,5\text{-}0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les deux répétitions ayant donné des résultats sensiblement identiques, une seule expérience est présentée ici.

Les profils temporels de concentration des trois COV modèles sont représentés sur la Figure 15 en mélange et en monocomposés, afin d'observer l'influence du mélange sur leurs vitesses de dégradation. Ces graphiques montrent que la différence entre les profils de concentration en monocomposés et en mélange n'est pas significative. Ainsi en réacteur dynamique, le mélange des trois COV n'a pas d'effet sur la vitesse de dégradation de chacun d'eux, alors qu'en réacteur statique, le mélange avait pour effet de diviser les vitesses de dégradation du toluène et du décane par 1,5 et celle du trichloréthylène par 10 (cf. partie VI.B.1 p. 238). L'influence du mélange sur la dégradation des COV en réacteur statique avait été attribuée à une compétition d'adsorption des COV sur TiO_2 . L'absence d'effet du mélange en réacteur dynamique pourrait donc indiquer qu'il n'y a pas compétition entre les COV pour l'adsorption sur TiO_2 . L'absence de compétition peut s'expliquer de deux manières : (i) le nombre de sites d'adsorption et de sites actifs est supérieur en réacteur dynamique qu'en réacteur statique. En effet, le média photocatalytique du réacteur dynamique contient du SiO_2 , particulièrement adsorbant, et 6,8 fois plus de TiO_2 que la masse de TiO_2 utilisée pour le réacteur statique, équivalent à 2 fois plus de TiO_2 par volume de réacteur. (ii) Le trichloréthylène n'entrerait pas en compétition avec les deux autres composés pour l'adsorption sur TiO_2 , compte tenu de sa plus faible affinité avec les sites d'adsorption du TiO_2 conduisant à une faible efficacité d'adsorption du trichloréthylène à chaque passage sur le média photocatalytique pour le temps de séjour hydraulique considéré (cf. chapitre V). Une compétition d'adsorption serait néanmoins possible entre le décane et le toluène, d'autant plus qu'ils se dégradent en même temps. Il apparaît ici qu'aucune compétition d'adsorption n'apparaît entre eux. Cela s'accorde avec ce qui a été observé en réacteur statique. En effet, le mélange avait un effet beaucoup moins important sur les vitesses de dégradation du toluène et sur celle du décane que sur le trichloréthylène. Pour des concentrations initiales comprises entre 615 et 842 ppb, les vitesses de dégradation étaient ainsi 1,5 fois inférieures en mélange qu'en monocomposés pour le toluène et le décane mais 10 fois plus faibles pour le trichloréthylène.

VI.C.2 Etude des intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

Durant la dégradation des COV modèles en mélange, 14 intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés. Ils sont listés par familles chimiques dans le Tableau 3 et leurs profils temporels de concentration sont présentés sur la Figure 16. Il s'agit d'intermédiaires déjà identifiés en monocomposés. Le mélange n'a donc pas eu d'effet sur la diversité des intermédiaires réactionnels. De plus, comme le montre la Figure 17 qui représente les profils temporels de concentration des principaux intermédiaires réactionnels en mélange et en

monocomposés, les pics de concentrations maximales apparaissent dans le même ordre en mélange qu'en monocomposés. Cela se traduit notamment par le fait que (i) les intermédiaires réactionnels les plus lourds ont des maximums qui interviennent plus tôt que ceux des plus légers ; (ii) les esters sont les intermédiaires dont les maximums interviennent le plus tard, après 3 h d'irradiation. Compte tenu de ces observations, les mécanismes réactionnels de dégradation des COV modèles semblent ne pas avoir subi de modification du fait de leur présence en mélange.

Aldéhydes	Cétones	Alcool	Esters	Autres
Formaldéhyde	Acétone	Méthanol	Acétate de méthyle	Benzaldéhyde
Acétaldéhyde	2-butanone	Ethanol	Formiate d'éthyle	Dichlorométhane
Propanal				Ether diéthylique
Butanal				
Pentanal				

Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange et en condition dynamique – $C_0 = 543\text{-}793$ ppb ; HR = 50 % ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Quelques différences entre monocomposés et mélange sont cependant observées sur la Figure 17. Pour la majorité des intermédiaires réactionnels, obtenus lors de la dégradation photocatalytique des COV en mélange, la phase de formation est légèrement plus longue, ce qui retarde l'arrivée du maximum. De plus, la phase de disparition est significativement plus longue pour le méthanol, le propanal, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde ; la durée d'irradiation nécessaire à l'élimination totale des intermédiaires réactionnels est ainsi beaucoup plus longue. Un effet de mélange sur la formation des intermédiaires réactionnels est ainsi clairement démontré. Le mélange pourrait agir de deux manières différentes : (i) par une compétition d'adsorption entre les COV modèles et les intermédiaires réactionnels ; (ii) par la diminution de la vitesse de dégradation des intermédiaires réactionnels du fait de la réaction de dégradation des COV modèles.

L'influence du mélange sur les quantités d'intermédiaires formées varie selon les composés. Cependant, une tendance à la diminution des concentrations maximales est visible pour les intermédiaires majoritaires que sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ceci peut s'expliquer par le fait que, comme nous venons de le voir, les quantités formées sont plus étalées dans le temps en mélange et les concentrations maximales s'en trouvent réduites.

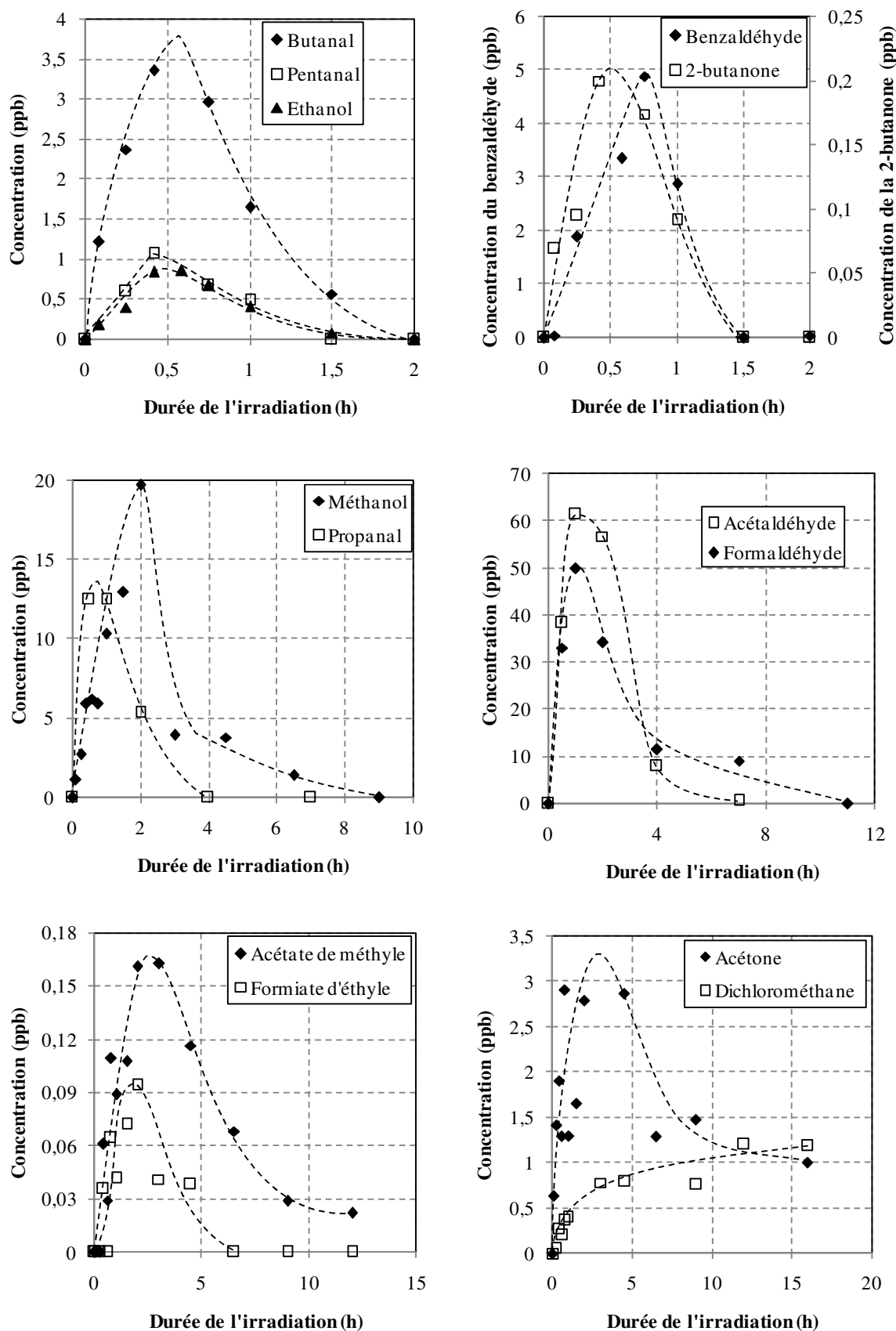


Figure 16 – Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels quantifiés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange et en réacteur dynamique – $C_0 = 543-793$ ppb ; $HR = 50\%$ ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$

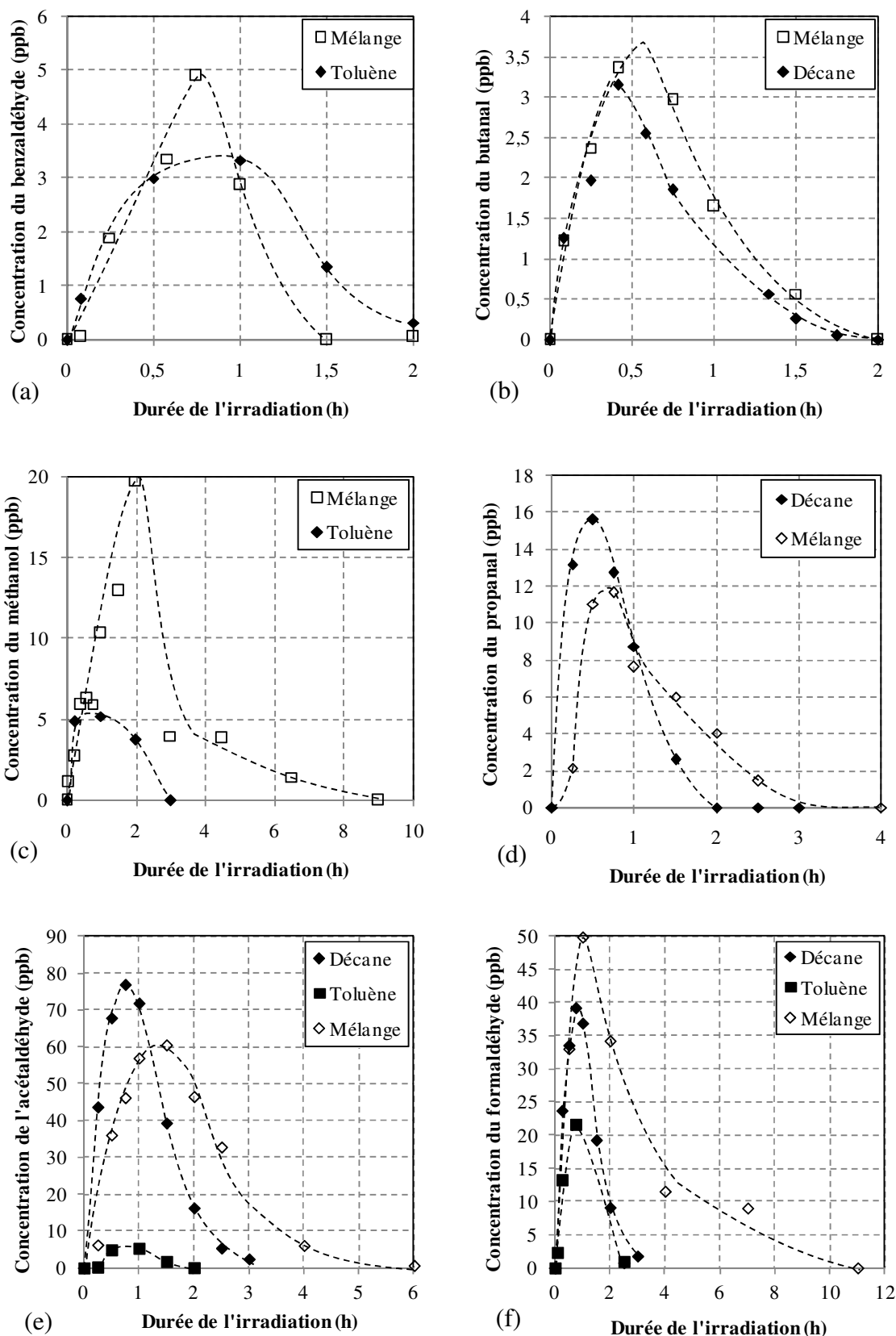


Figure 17 – Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du benzaldéhyde, (b) du butanal, (c) du méthanol, (d) du propanal, (e) de l'acétaldéhyde et (f) du formaldéhyde, formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles entre monocomposés et mélange en réacteur dynamique – $C_0 = 543\text{-}793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ Nm³.h⁻¹ ; $I = 0,5\text{-}0,7$ mW.cm⁻²

VI.C.3 Influence du débit d'air sur le mécanisme de dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

VI.C.3.a Influence du débit d'air sur la dégradation des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

Afin d'étudier l'influence de l'écoulement de l'air sur la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange, des expériences ont été réalisées avec un débit d'air de $144 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et comparées aux expériences réalisées avec un débit de $28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ présentées dans la partie VI.C.1 p.262. Les profils temporels des 3 COV modèles obtenus avec les deux débits d'air sont représentés sur la Figure 18. Cette figure montre que l'élimination des trois COV et particulièrement du toluène et du décane est significativement ralentie lorsque le débit d'air augmente.

Une diminution du taux de conversion suite à l'augmentation du débit d'air a déjà été observée lors d'études antérieures dans des conditions différentes : Sleiman et al. avec le toluène à une concentration initiale de 120 ppb et avec des débits compris entre 70 à $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($4,2\text{-}15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) [20] ; Jeong et al. avec le toluène à une concentration de 600 ppb et des débits sur la gamme $1\text{-}4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ($60\text{-}240 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) [21] ; Hodgson et al. avec des mélanges complexes de COV à des concentrations inférieures à 10 ppb et avec une gamme de débits plus proche d'un cas réel ($165\text{-}580 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) [2, 4]. La particularité du réacteur dynamique de cette étude est qu'il est multi-pass alors que les réacteurs utilisés pour toutes les études antérieures étaient one-pass, c'est-à-dire avec un seul passage des COV sur le média. Avec un réacteur one-pass, le temps de séjour hydraulique diminue proportionnellement au débit d'air. Dans le cas du réacteur multi-pass, quel que soit le débit d'air, le temps de contact total des COV sur le média photocatalytique reste constant puisque le nombre de passage augmente proportionnellement au débit d'air. En revanche, le temps de séjour hydraulique pour un passage sur le média diminue lorsque le débit augmente. Pour le réacteur dynamique multi-pass, à chaque passage, le temps de séjour hydraulique diminue ainsi de 1,15 à 0,23 ms lorsque le débit augmente de $28,8$ à $144 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le temps de séjour hydraulique à un passage influence donc l'efficacité du système photocatalytique et constitue donc un paramètre dimensionnant du réacteur photocatalytique. En effet, la diminution du temps de séjour hydraulique à un passage peut engendrer une diminution de la capacité d'adsorption en dynamique des COV pour une épaisseur de média donnée et ainsi de leurs vitesses de dégradation.

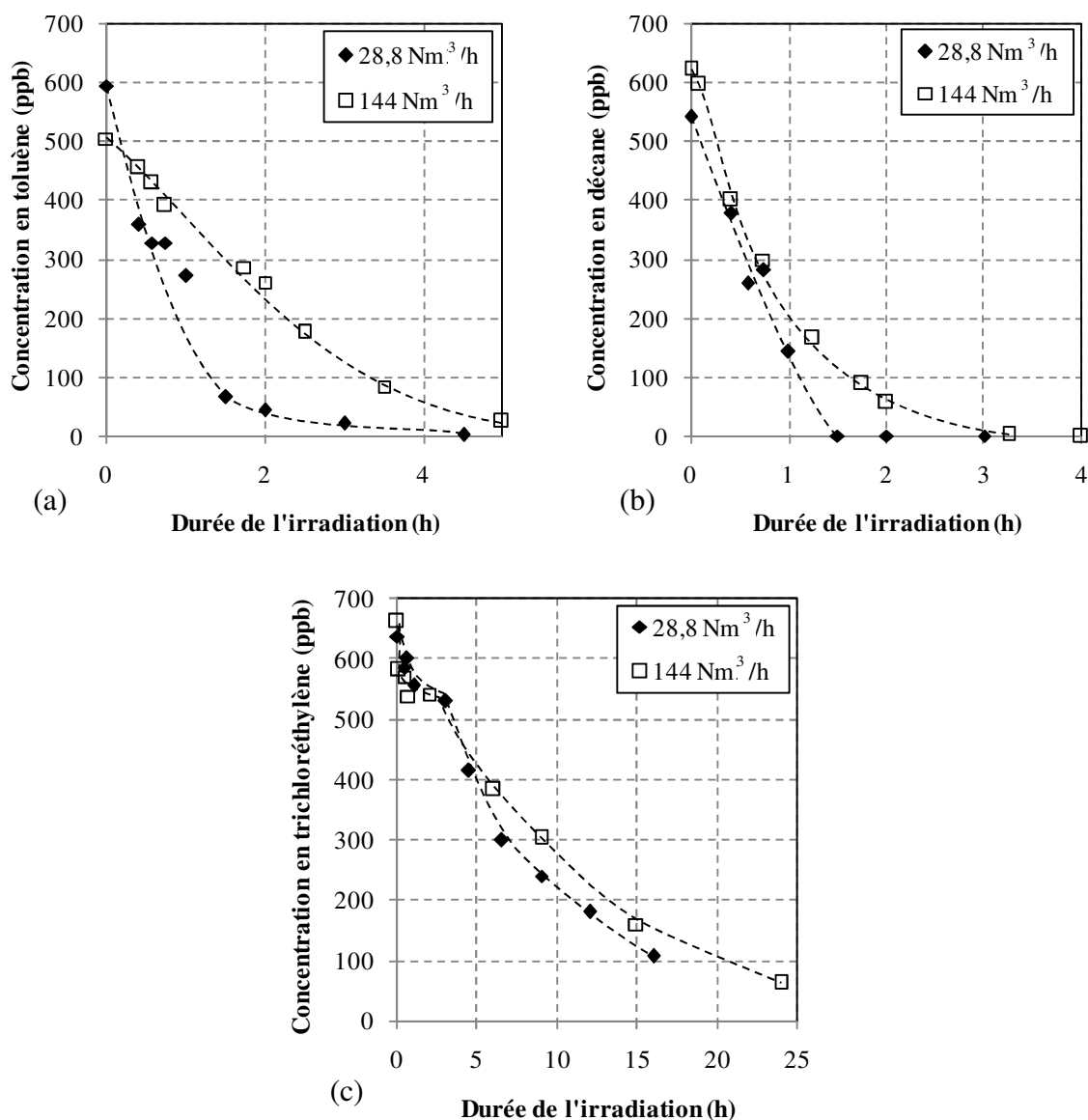


Figure 18 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du toluène, (b) du décane et (c) du trichloréthylène lors de leur dégradation photocatalytique en mélange en réacteur dynamique entre deux débits d'air différents- $C_0 = 500-793$ ppb ; $HR = 50\%$ ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ et $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

VI.C.3.b Influence du débit d'air sur les intermédiaires réactionnels des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

Durant les expériences réalisées avec un débit d'air de $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, les intermédiaires réactionnels ont été recherchés et quantifiés durant les 24 h d'expérience. L'influence du débit d'air sur la nature et le profil de formation des intermédiaires réactionnels a ainsi pu être déterminée. La première observation est que la diversité des intermédiaires réactionnels avec un débit d'air de $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ est la même qu'avec un débit d'air de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. La Figure

19 représente l'évolution temporelle des concentrations du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propanal et du méthanol pour les deux débits d'air testés, 28,8 et 144 Nm³.h⁻¹. Ces quatre intermédiaires réactionnels restent les intermédiaires majoritaires avec un débit de 144 Nm³.h⁻¹. Leurs concentrations maximales n'évoluent pas significativement lorsque le débit augmente. En revanche, les profils de formation des quatre intermédiaires réactionnels sont significativement modifiés lorsque le débit augmente. En effet, les durées nécessaires à l'élimination de ces intermédiaires sont significativement supérieures lorsque le débit d'air est de 144 Nm³.h⁻¹. L'augmentation du débit d'air a donc pour effet de diminuer non seulement les vitesses de dégradation des COV modèles mais également celles de leurs intermédiaires réactionnels. Comme nous le suggérons pour les COV modèles, l'augmentation du temps de séjour hydraulique des intermédiaires réactionnels dans le média lorsque le débit d'air augmente pourrait également être à l'origine d'une moindre efficacité du système envers les intermédiaires réactionnels. Ces résultats sont en cohérence avec ceux de Twesme et al. [22] qui observent que le taux de minéralisation de plusieurs alcanes légers diminue de 10 à 20 % lorsque le débit d'air augmente de 50 à 250 mL.min⁻¹ (3-15 L.h⁻¹). Ils notent également que la concentration en acétone produite à la suite de ce traitement est plus élevée avec un débit de 200 mL.min⁻¹ (6 L.h⁻¹) qu'avec un débit de 100 mL.min⁻¹ (12 L.h⁻¹). La diminution du taux de minéralisation et l'augmentation de la concentration en acétone peuvent être reliées puisque plus la minéralisation augmente, plus les quantités d'intermédiaires diminuent. Hodgson et al. observent également une augmentation de la quantité de sous-produits (formaldéhyde, acétaldéhyde) lorsque le débit d'air augmente, lors du traitement de différents mélanges de COV à des concentrations inférieures à 10 ppb [2, 4]. Au vu de ces résultats, le débit d'air devrait être diminué pour faciliter l'élimination des COV initiaux et de leurs intermédiaires réactionnels.

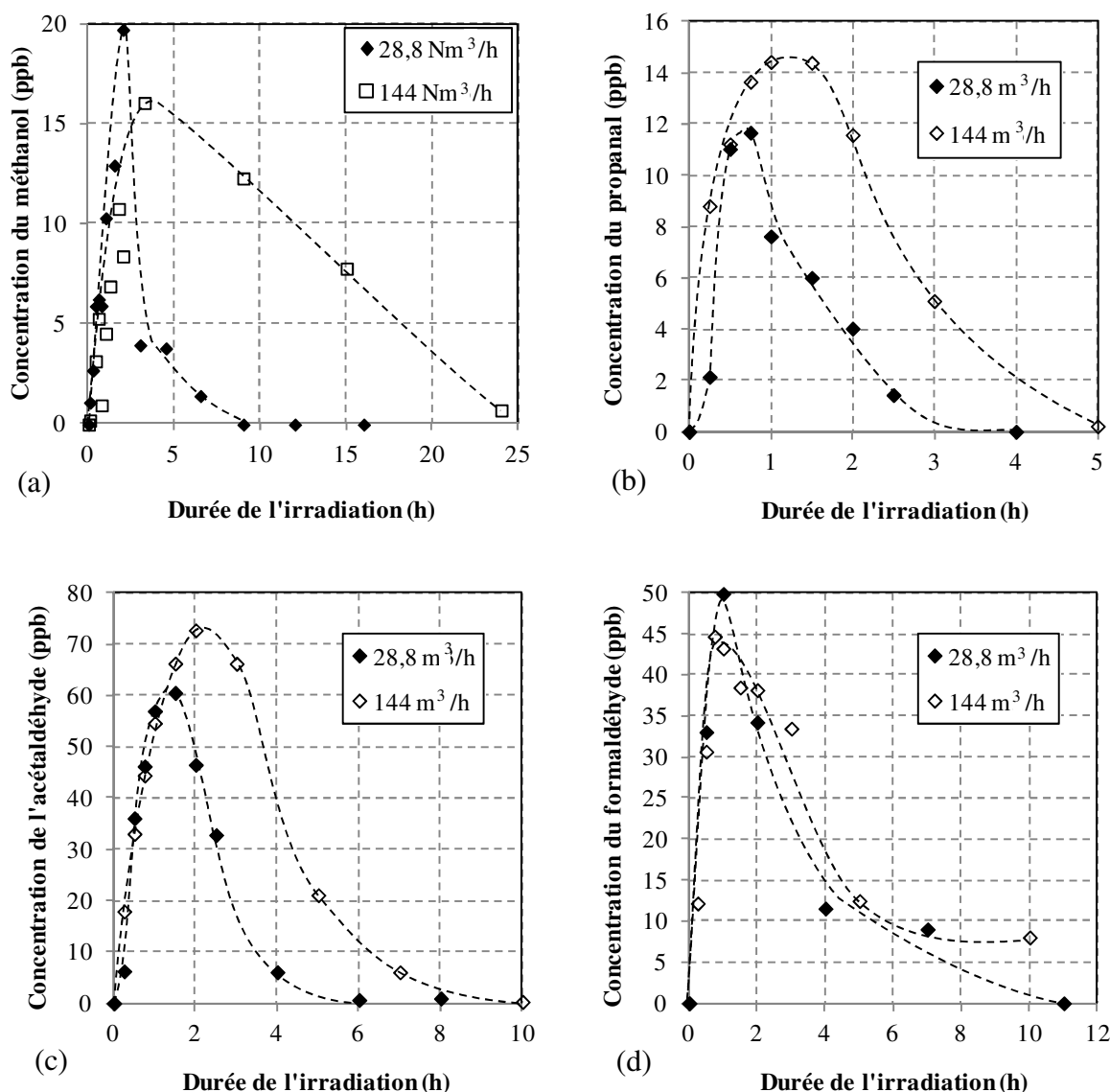


Figure 19– Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du méthanol, (b) du propanal, (c) de l'acétaldéhyde et (d) du formaldéhyde, formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique entre deux débits d'air – $C_0 = 500-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\,000$ ppm) ; $Q = 28,8$ et $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$; $I = 0,5-0,7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

VI.C.4 Conclusion de l'étude de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique

Dans cette partie sur la dégradation des trois COV modèles en mélange, il a été montré que le mélange n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation des trois COV modèles. En revanche, l'élimination des intermédiaires réactionnels est significativement inhibée. C'est particulièrement le cas du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du méthanol.

En augmentant le débit de $28,8\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ à $144\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$, non seulement les vitesses d'élimination des COV modèles diminuent mais celles des intermédiaires également. Le débit

d'air apparaît donc comme un paramètre à optimiser pour éviter l'apparition de sous-produits après le traitement photocatalytique.

VI.D Conclusion sur la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange à l'échelle de la ppb

Ce chapitre rapporte l'oxydation photocatalytique des trois COV modèles (toluène, décane et trichloréthylène) en mélange à l'échelle de la ppb dans deux réacteurs différents. Les résultats sont les suivants :

- (i) **Effet du mélange sur la dégradation des COV modèles** : l'effet du mélange sur la dégradation des COV modèles n'est pas le même dans les deux réacteurs. En réacteur statique, il apparaît que l'effet du mélange dépend de la nature des COV et de leur concentration. Le cas du trichloréthylène se distingue particulièrement de ceux du toluène et du décane. En effet, le trichloréthylène subit une diminution significative de sa vitesse de dégradation en raison de la présence d'autres COV, que ce soit pour des concentrations initiales comprises entre 40 et 190 ppb que pour des concentrations initiales comprises entre 615 et 842 ppb. En revanche, pour le décane et le toluène, l'effet de mélange sur leurs vitesses de dégradation n'est vraiment important que pour les concentrations initiales les plus élevées. Le trichloréthylène pourrait perdre sa rapidité de dégradation en raison d'un piégeage des radicaux Cl^{\bullet} , qui participent à sa dégradation, par les autres COV du mélange. En réacteur dynamique, alors que les concentrations initiales sont comprises entre 543 et 637, le mélange n'a pas d'effet sur les vitesses de dégradation des COV. Cela pourrait s'expliquer par les différences entre les photocatalyseurs utilisés dans les deux réacteurs ou par le fait que le trichloréthylène s'adsorbe peu sur le média photocatalytique du réacteur dynamique. Ces résultats montrent que les caractéristiques du réacteur peuvent grandement modifier les comportements des COV initiaux.
- (ii) **Intermédiaires réactionnels** : en réacteur statique, 27 intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés en phase gazeuse. Il s'agit des mêmes intermédiaires qu'en monocomposés. Il se forme néanmoins d'autres composés tels que le chlorobenzène qui proviendraient de réactions entre intermédiaires réactionnels issus des différents COV modèles. Cependant, ces intermédiaires se forment dans des quantités faibles. Les intermédiaires principaux restent en effet le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. L'éthanol, avec une concentration maximale de 1500 ppb, apparaît également comme un intermédiaire majeur en air humide et avec des concentrations initiales élevées. En réacteur dynamique, 14 intermédiaires réactionnels ont été retrouvés en phase gazeuse. Leur diversité est la même qu'en réacteur statique. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont ainsi toujours les intermédiaires majoritaires. La concentration maximale du formaldéhyde a cependant significativement diminué puisqu'elle est passée de plus de 150 ppb en réacteur statique à 50 ppb en réacteur dynamique. De plus, en réacteur statique comme en réacteur dynamique, l'élimination des intermédiaires réactionnels de la phase gazeuse est inhibée par le mélange.

- (iii) **Minéralisation et bilan carbone - réacteur statique** : l'étude sur la formation de CO et de CO₂ en réacteur statique montre que CO₂ est le seul produit de minéralisation en mélange. Après 39 h d'expérience, la mesure de CO₂ a permis de calculer un taux de minéralisation des COV modèles de 77 % en air humide. CO se forme également mais, comme dans le cas du trichloréthylène, il est transformé en CO₂. La présence de trichloréthylène permettrait l'oxydation de CO en CO₂. Le bilan carbone a permis d'observer que la contribution des intermédiaires réactionnels non identifiés atteint 35% mais diminue ensuite à 10 %. Ces deux phases correspondraient (i) à l'apparition d'intermédiaires réactionnels adsorbés à partir de la dégradation du toluène et du décane puis (ii) à l'apparition des intermédiaires chlorés du trichloréthylène tels que le phosgène ou le chlorure de dichloroacétyle.
- (iv) **Influence de l'humidité - réacteur statique**: l'étude en réacteur statique a montré qu'à l'échelle de la ppb, les vitesses de dégradation des COV modèles en mélange ne sont pas significativement modifiées par le passage d'un air sec ([H₂O] = 10 ppm) à un air humide ([H₂O] = 13 000 ppm). Cependant, la vapeur d'eau semble engendrer l'apparition en phase gazeuse de quantités accrues d'intermédiaires réactionnels et notamment de formaldéhyde.
- (v) **Influence du débit d'air - réacteur dynamique** : l'augmentation du débit d'air de 28,8 à 144 Nm³.h⁻¹ en réacteur dynamique a provoqué la diminution de la vitesse de dégradation des COV modèles et l'augmentation de la durée d'élimination des intermédiaires réactionnels. L'augmentation du temps de séjour hydraulique sur un photocatalyseur serait donc favorable à l'efficacité du traitement photocatalytique.

Pour conclure, la dégradation photocatalytique du mélange à l'échelle de la ppb montre que certains intermédiaires réactionnels se forment dans des concentrations relativement élevées et que le mélange initial des COV modèles les empêche d'être éliminés rapidement. Cela montre l'intérêt de travailler avec des mélanges de COV. Par la suite, il serait crucial de travailler avec des mélanges complexes pour se rapprocher encore des conditions réelles de traitement de l'air. Il serait également nécessaire de vérifier que l'augmentation de la quantité de TiO₂ et donc du nombre de sites actifs ne pourrait pas permettre d'éviter l'effet du mélange. Le débit d'air semble également avoir une influence sur la disparition des intermédiaires réactionnels. Ce paramètre est également crucial pour augmenter l'efficacité du traitement photocatalytique.

VI.E Conséquences et application en traitement de l'air

Ce travail de thèse montre que : (i) il est crucial de travailler à faible concentration ; (ii) il est nécessaire de prendre en compte l'humidité de l'air car elle peut avoir un effet sur les quantités d'intermédiaires réactionnels formées et sur le taux de minéralisation ; (iii) il est préférable de travailler avec des mélanges de COV car le mélange a un effet très significatif sur l'efficacité du traitement, notamment sur l'élimination des sous-produits ; (iv) il est pertinent de commencer une étude sur le traitement photocatalytique par une étude cinétique

statique afin d'avoir accès à l'ensemble des intermédiaires réactionnels formés puis de compléter cette approche par une étude sur pilote.

Au regard de ces considérations, une évolution des normes peut être recommandée [23]. Le nombre de COV préconisé dans les normes pourrait être augmenté et leurs concentrations diminuées pour se rapprocher des conditions réelles de traitement. Bien que leurs concentrations soient généralement faibles dans l'air intérieur, des composés chlorés pourraient être ajoutés parmi les composés modèles car ils sont sources de phosgène, qui, même à des concentrations inférieures à quelques ppb, peut s'avérer très toxique. L'intégration du formaldéhyde dans les mélanges modèles ou dans les sous-produits mesurés serait également primordiale puisque il s'agit généralement du sous-produit majoritaire et qu'il est le premier composé dans la liste des substances prioritaires élaborée par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur [24]. Il pourrait également y avoir plusieurs normes de qualification des systèmes de traitement propres à différentes matrices gazeuses (matrice hydrocarbure, matrice chlorée ; matrice souffrée, matrice amine, etc...) et qui comporteraient des recommandations différentes. Par exemple, une norme pour les matrices chlorées pourrait s'appliquer pour le traitement d'air dans des pressings, où le tétrachloroéthylène est souvent retrouvé à des concentrations élevées.

Dans le cadre d'un système réel de traitement de l'air intérieur, le nombre de composés en mélange serait supérieur à trois. Il avoisinerait au minimum la centaine de composés. Les concentrations respectives des COV seraient inférieures à la gamme de concentrations de cette étude 50-800 ppb. Elles seraient plus proches de la ppb. Par exemple, pour les COV modèles, les concentrations moyennes mesurées au cours de la campagne nationale sont, respectivement pour le toluène, le décane et le trichloréthylène, de 3,2 ppb, 0,9 ppb et 0,18 ppb (cf. chapitre I) [25]. En additionnant les concentrations de l'ensemble des COV, la concentration totale des COV serait néanmoins proche de celle de la gamme de concentration 50-800 ppb. Les résultats obtenus dans cette étude pourraient donc être transposables à un cas réel mais il serait nécessaire de considérer pour cela que (i) l'effet de mélange pourrait être décuplé par la présence de nombreux COV, (ii) la diversité des COV dans un cas réel pourrait influencer les quantités d'intermédiaires réactionnels formés.

D'autre part, dans un cas réel de traitement de l'air d'une pièce ou d'un bâtiment, les COV seraient probablement renouvelés dans l'air intérieur par les émissions de différentes sources. Le traitement serait donc réalisé avec une alimentation continue en COV, contrairement à ce qui est réalisé dans nos réacteurs. Cependant, avec un traitement photocatalytique continu multi-pass et un système photocatalytique efficace (intensité UV, masse de TiO_2 , composition du photocatalyseur, mode de transfert vers le photocatalyseur), les concentrations de la plupart des COV dans l'air intérieur diminueraient probablement au cours du temps. Cette diminution des concentrations en COV s'accompagnerait néanmoins d'une production de sous-produits tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, étant donné qu'ils sont des intermédiaires réactionnels de la dégradation du toluène, du décane et de nombreux autres COV. Mais, après une durée de traitement suffisante en multi-pass, la plupart des COV pourraient être totalement éliminés. En tenant compte des profils temporels de dégradation des COV modèles et de formation des intermédiaires réactionnels qui ont été obtenus durant cette étude, après élimination totale des COV initiaux, deux phénomènes

peuvent avoir lieu : (i) le mélange a peu d'effet sur l'élimination des intermédiaires réactionnels ; ceux-ci peuvent alors également être totalement éliminés (ii) l'effet de mélange inhibe significativement l'élimination des intermédiaires réactionnels ; une durée de traitement très longue serait alors nécessaire pour les éliminer. L'efficacité du traitement dépendrait probablement des taux d'émission en COV des sources dans l'air intérieur. Pour résumer, une façon de s'approcher encore plus des conditions réelles de traitement d'air intérieur pourrait être de travailler avec un taux de renouvellement d'air pollué non nul dans les systèmes utilisés pour cette étude.

Le toluène et d'autres composés aromatiques sont connus pour générer des intermédiaires réactionnels adsorbés qui peuvent s'accumuler sur la surface du photocatalyseur et empêcher l'accès des composés aux sites actifs. Nous ne les avons pas directement détectés dans notre étude. Cependant, nous pensons qu'ils ont été responsables de la production de formaldéhyde et d'acétaldéhyde au cours de la dégradation du toluène à une concentration initiale de 800 ppb, en réacteur statique mais pas en réacteur dynamique. Avec une alimentation continue en toluène à des concentrations inférieures à une centaine de ppb, nous ne pouvons dire si ces intermédiaires adsorbés seraient capables d'engendrer une réduction de l'efficacité du système de traitement. Cependant, Sleiman et al. ne rapportent pas de telle réduction d'efficacité au cours d'un traitement en continu de 120 ppb de toluène pendant 48 h [20]. Pour une durée supérieure et en présence d'une centaine d'autres COV, il est difficile, pour le moment, de dire si une désactivation du photocatalyseur n'interviendrait pas.[19] La prise en compte du fonctionnement des installations de traitement d'air sur des durées de fonctionnement longues, c'est-à-dire leur vieillissement, est un point d'étude à prendre en compte à l'avenir pour évaluer l'effet d'accumulation des COV, même à faibles teneurs.

Figures du chapitre VI

Figure 1 - Evolution temporelle des concentrations en toluène, en décane et en trichloréthylène pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c, e) et en air humide ($[H_2O]=13000$ ppm) (b, d, f) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	239
Figure 2 - Evolution temporelle des concentrations en toluène, en décane et en trichloréthylène pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b) et en réacteur statique - $C_0 = 615-842$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	240
Figure 3 - Evolution temporelle du taux de conversion du toluène, du décane et du trichloréthylène en monocomposés et en mélange en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c, e) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b, d, f) et en réacteur statique - $C_0 = 40-842$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	241
Figure 4 - Evolution de $\ln(dC/dt)$ en fonction de $\ln C$ pour le toluène et pour le décane pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b, d) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$...	243
Figure 5 - Evolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction de la durée de l'irradiation t pour le toluène et pour le décane pour différents mélanges ternaires équimolaires en air sec ($[H_2O]=10$ ppm) (a, c) et en air humide ($[H_2O]=13\ 000$ ppm) (b, d) et en réacteur statique - $C_0 = 40-190$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	244
Figure 6 - Evolution de k_{app} en fonction de la concentration initiale en toluène et en décane au cours de la dégradation photocatalytique du toluène et du décane en mélange et en monocomposé en réacteur statique, en considérant un pseudo-premier ordre ($n = 1$) - $C_0^{Tol} = 49-305$ ppb ; $C_0^{Déc} = 34-283$ ppb ; $HR = 0$ ou 50% ($[H_2O] = 10$ ou 13000 ppm) ; $I = 7-10 \text{ mW.cm}^{-2}$	245
Figure 7 - Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels formées lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{tol} = 842$ ppb ; $C_0^{déc} = 651$ ppb ; $C_0^{TCE} = 704$ ppb ; $RH = 50\%$ ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	250
Figure 8 - Evolution temporelle des concentrations du benzaldéhyde (a), du propanal (b), de l'acétaldéhyde (c) et du formaldéhyde (d) formées lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles seuls et en mélange ($C_0^{tol} = 842$ ppb ; $C_0^{déc} = 651$ ppb ; $C_0^{TCE} = 704$ ppb) en réacteur statique - $RH = 50\%$ ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	251
Figure 9 - Evolution temporelle des concentrations du benzaldéhyde (a), du butanal (b), du propanal (c), de l'acétaldéhyde (d), du formaldéhyde (e) et de l'éthanol (f) formées lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange pour différentes concentrations initiales en COV, en réacteur statique - $C_0 = 40-842$ ppb ; $RH = 50\%$ ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	253
Figure 10 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations du propanal (a, b), de l'acétaldéhyde (c, d), du formaldéhyde (e, f) et de l'éthanol (g, h) formés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange entre air sec ($[H_2O] = 10$ ppm) et air humide ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm), en réacteur statique - $C_0 = 40-842$ ppb ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	255
Figure 11 - Evolution temporelle des concentrations de CO et CO ₂ au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{tol} = 800$ ppb ; $C_0^{déc} = 700$ ppb ; $C_0^{TCE} = 700$ ppb ; $RH = 50\%$ ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11 \text{ mW.cm}^{-2}$	256

Figure 12 - Evolution temporelle de $d[CO_2]/dt$ au cours de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique - $C_0^{tol} = 800$ ppb ; $C_0^{dec} = 700$ ppb ; $C_0^{TCE} = 700$ ppb ; RH = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11\ mW.cm^{-2}$	257
Figure 13 - Contributions du toluène, du décane, du trichloréthylène, de CO, de CO_2 et des intermédiaires réactionnels identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0 = 615-842$ ppb ; HR = 50% ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11\ mW.cm^{-2}$	258
Figure 14 - Contributions des intermédiaires réactionnels identifiés dans le bilan carbone de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique pour plusieurs durées d'irradiation différentes - $C_0 = 615-842$ ppb ; HR = 50% ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $I = 7-11\ mW.cm^{-2}$	260
Figure 15 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du toluène, (b) du décane et (c) du trichloréthylène lors de leur dégradation photocatalytique en mélange et en monocomposés en réacteur dynamique - $C_0 = 543-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$	262
Figure 16 - Evolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels quantifiés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange et en réacteur dynamique - $C_0 = 543-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$	265
Figure 17 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du benzaldéhyde, (b) du butanal, (c) du méthanol, (d) du propanal, (e) de l'acétaldéhyde et (f) du formaldéhyde, formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles entre monocomposés et mélange en réacteur dynamique - $C_0 = 543-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$	266
Figure 18 - Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du toluène, (b) du décane et (c) du trichloréthylène lors de leur dégradation photocatalytique en mélange en réacteur dynamique entre deux débits d'air différents- $C_0 = 500-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8$ et $144\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$	268
Figure 19- Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations (a) du méthanol, (b) du propanal, (c) de l'acétaldéhyde et (d) du formaldéhyde, formés durant la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur dynamique entre deux débits d'air - $C_0 = 500-793$ ppb ; HR = 50 % ($[H_2O] = 13\ 000$ ppm) ; $Q = 28,8$ et $144\ Nm^3.h^{-1}$; $I = 0,5-0,7\ mW.cm^{-2}$	270

Tableaux du chapitre VI

Tableau 1 - Liste des ordres globaux de réaction et des constantes de vitesse apparentes pour la dégradation du toluène et du décane en mélange, en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) et en air humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) et en réacteur statique - $C_0 = 40\text{-}190 \text{ ppb}$; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$	243
Tableau 2 - Liste des constantes de vitesse apparentes pour la dégradation du toluène et du décane en mélange, en air sec ($[\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ ppm}$) et en air humide ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) et en réacteur statique - $C_0 = 40\text{-}190 \text{ ppb}$; $I = 7\text{-}11 \text{ mW.cm}^{-2}$	244
Tableau 3 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange en réacteur statique	247
Tableau 4 - Liste des intermédiaires réactionnels détectés lors de la dégradation photocatalytique des COV modèles en mélange et en condition dynamique – $C_0 = 543\text{-}793 \text{ ppb}$; $\text{HR} = 50 \%$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 13\,000 \text{ ppm}$) ; $Q = 28,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $I = 0,5\text{-}0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$	264

Références du chapitre VI

1. Kostianinen, R., Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses. *Atmospheric Environment*, 1995. 29(6): p. 693-702.
2. Hodgson, A.T., Sullivan, D.P., and Fisk, W.J., Evaluation of Ultra-Violet Photocatalytic Oxidation (UVPCO) for Indoor Air Applications: Conversion of Volatile Organic Compounds at Low Part-per-Billion Concentrations. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2005. LBNL-58936.
3. Hodgson, A.T., Sullivan, D.P., and Fisk, W.J., Parametric Evaluation of an Innovative Ultra-Violet Photocatalytic Oxidation (UVPCO) Air Cleaning Technology for Indoor Applications. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2005. LBNL-59074.
4. Hodgson, A.T., Destailats, H., Sullivan, D.P., and Fisk, W.J., Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air*, 2007. 17(4): p. 305.
5. Luo, Y. and Ollis, D.F., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity. *Journal of Catalysis*, 1996. 163(1): p. 1.
6. Chen, W. and Zhang, J., Photocatalytic Oxidation of Multi-Component Systems An Investigation Using Toluene/Ethylbenzene, Octane/Decane/Dodecane and Formaldehyde/Acetaldehyde. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2008. 11: p. 163-173.
7. D'Hennezel, O. and Ollis, D.F., Trichloroethylene-Promoted Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants. *Journal of Catalysis*, 1997. 167(1): p. 118.
8. Disdier, J., Pichat, P., and Mas, D., Measuring the effect of photocatalytic purifiers on indoor air hydrocarbons and carbonyl pollutants. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005. 55(1): p. 88-96.
9. Young, C., Lim, T.M., Chiang, K., Scott, J., and Amal, R., Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 78(1-2): p. 1-10.
10. Vildozo, D., Portela, R., Ferronato, C., and Chovelon, J.-M., Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 107(3-4): p. 347.
11. Sauer, M.L., Hale, M.A., and Ollis, D.F., Heterogenous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995. 88(2-3): p. 169.
12. Jo, W.-K. and Shin, S.-H., Photocatalytic decomposition of mobile-source related pollutants using a continuous-flow reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 2010. 22(3): p. 460.
13. Liang, W.J., Li, J., and Jin, Y.Q., Photocatalytic degradation of gaseous acetone, toluene, and p-xylene using a TiO₂ thin film. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2010. 45(11): p. 1384.
14. Lichtin, N.N., Avudaithai, M., Berman, E., and Grayfer, A., TiO₂-photocatalyzed oxidative degradation of binary mixtures of vaporized organic compounds. *Solar Energy*, 1996. 56(5): p. 377.
15. Zorn, M.E., Hay, S.O., and Anderson, M.A., Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gas-phase mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 99(3-4): p. 420.
16. Chen, W. and Zhang, J.S., UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect. *Building and Environment*, 2008. 43(3): p. 246.

17. Sun, Y., Fang, L., Wyon, D.P., Wisthaler, A., Lagercrantz, L., and Strøm-Tejsten, P., Experimental research on photocatalytic oxidation air purification technology applied to aircraft cabins. *Building and Environment*, 2008. 43(3): p. 258.
18. Tokarek, S., Barreau, N., Capela, S., Nicolas, M., Maupetit, F., Ritoux, S., Squinazi, F., Guillossou, G., Ezratty, V., and Robert-Gnansia, E., Caractérisation de l'efficacité chimique et particulaire d'un épurateur d'air photocatalytique autonome. *Environnement, Risques et Santé*, 2011. 10(1): p. 35-45.
19. Wang, K.-H., Jehng, J.-M., Hsieh, Y.-H., and Chang, C.-Y., The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase. *Journal of Hazardous Materials*, 2002. 90(1): p. 63-75.
20. Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., and Chovelon, J.-M., Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 86(3-4): p. 159.
21. Jeong, J., Sekiguchi, K., Lee, W., and Sakamoto, K., Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005. 169(3): p. 279-287.
22. Twesme, T.M., Tompkins, D.T., Anderson, M.A., and Root, T.W., Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO₂-TiO₂ supported thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 64(3-4): p. 153-160.
23. AFNOR, Photocatalysis - Test and analysis method for determining the efficacy of photocatalytic systems for eliminating volatile organic compounds/odours in recirculating interior air - Confined chamber test. *XP B44-013 Standard*, 2009.
24. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Polluants prioritaires [En ligne]. Disponible sur <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=182> (consulté le 06/11/2011).
25. Kirchner, S., Arenes, J.-F., Cochet, C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias, P., Gregoire, A., Jedor, B., Lucas, J.-P., Pasquier, N., Pigneret, M., and Ramalho, O., Campagne Nationale Logements: Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français. *Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*, 2007. Rapport Final.

Conclusion générale

Dans un premier chapitre, ce manuscrit de thèse a abordé la problématique de la pollution de l'air intérieur. Cette problématique émergente provient de la présence de nombreuses substances dans l'air intérieur et notamment de COV, qui engendrent des risques sanitaires pour les populations. Il a été montré que la présence de certaines substances telles que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde ou le benzène est particulièrement préoccupante. En France, les pouvoirs publics mènent des actions pour surveiller et diminuer la pollution de l'air intérieur par ces composés, par la mise en place d'étiquetages informatifs sur certains matériaux ou par la détermination de Valeurs Guides de Qualité d'Air Intérieur (VGAI). D'autre part, des systèmes de traitement de l'air tels que des systèmes photocatalytiques peuvent également contribuer à améliorer la qualité de l'air. L'étude bibliographique a montré que la photocatalyse est une technique d'oxydation des substances chimiques, qui est connue depuis un siècle mais qui a trouvé sa place comme technique de traitement de l'air depuis seulement une décennie. Les études scientifiques sur cette technique sont nombreuses et montrent qu'elle détruit les COV mais, la destruction des COV obéissant à des mécanismes réactionnels complexes, elle engendre la formation de sous-produits. La majorité de ces études antérieures sont cependant réalisées avec des conditions éloignées de la réalité :

(i) Les concentrations des COV sont souvent très élevées, supérieures de plusieurs ordres aux concentrations typiques dans l'air intérieur.

(ii) La dégradation des COV sont généralement étudiés seuls alors que, en cas réel, le nombre de COV peut dépasser 200.

(iii) Dans la majorité des études, les réacteurs expérimentaux sont alimentés en continu en COV ; les COV passent donc une seule fois dans le système de traitement alors que dans un traitement réel, l'air peut passer plusieurs fois dans le système. De plus, un unique passage dans le système photocatalytique ne permet pas de déterminer la cinétique de dégradation des COV et de la formation des sous-produits.

(iv) Les réacteurs expérimentaux sont de petite taille (quelques mL à quelques L), les débits d'air en résultant sont alors très faibles, loin des débits habituellement rencontrés dans les systèmes de traitement et de ventilation.

Cette étude a eu pour objectif d'étudier la production d'intermédiaires réactionnels durant le traitement photocatalytique de COV en se plaçant dans des conditions se rapprochant d'un cas réel par rapport à la majorité des études antérieures. Pour cela, les dégradations photocatalytiques de trois composés typiques de l'air intérieur (toluène, décane, trichloréthylène) ont été réalisées à des niveaux de concentrations proches des concentrations typiques de l'air intérieur (50-800 ppb) en air sec ($RH = 0\%$) et en air humide ($RH = 50\%$). Afin de déterminer l'effet du mélange, les dégradations des trois composés modèles ont été étudiées séparément puis en mélange. Dans le but de varier les approches de la problématiques, deux réacteurs fermés ont été successivement utilisés : (i) un réacteur statique de 120 L pour l'étude cinétique de la disparition des COV modèles, de la formation des intermédiaires réactionnels et du mécanisme de minéralisation, et (ii) un réacteur dynamique multi-pass de 420 L en forme de boucle, plus proche d'un cas réel, et permettant d'étudier, comme en réacteur statique la disparition des COV modèles et la formation des intermédiaires réactionnels mais également de comparer l'efficacité de deux types de système de traitement et de déterminer l'effet du débit d'air.

Après la présentation d'une étude bibliographique sur l'oxydation photocatalytique des COV modèles, ce manuscrit a présenté l'étape de développement des dispositifs expérimentaux réalisée au préalable de l'étude des dégradations des COV. Cette étape de développement a nécessité un effort particulier, particulièrement pour la mise en place du réacteur statique, pour la génération des COV à des concentrations faibles et pour la mesure de différentes espèces en phase gazeuse à des concentrations encore plus faibles. Des méthodes analytiques ont notamment été spécialement développées pour cette étude dans le but d'identifier et de quantifier les intermédiaires réactionnels formés durant la dégradation des COV modèles : (i) une méthode faisant appel à des cartouches multi-adsorbants et à un TD/GC/FID/MS pour l'analyse de composés de familles chimiques diverses ; (ii) une méthode pour l'analyse du phosgène à des concentrations proches de la ppb, consistant à dériver le phosgène par le 2-aminothiophénol puis à le quantifier par TD/GC/FID/MS ; (iii) une méthode d'analyse de CO, CO₂ et HCl semi-continue à des concentrations inférieures à la ppm, faisant appel à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à haute résolution.

L'étude de la dégradation photocatalytique des trois COV modèles dans ces dispositifs expérimentaux a permis de rapporter des profils de dégradation des COV et de formation des intermédiaires réactionnels jusqu'à présent rarement observés, surtout dans des conditions proches de la réalité en termes de concentrations, de volumes de traitement, d'humidité et de débit d'air. Des mécanismes réactionnels de la dégradation photocatalytique des COV modèles valables à l'échelle ont pu ainsi être proposés.

Tout d'abord, l'approche cinétique en réacteur statique montre que :

(i) Le décane et le toluène ont la même cinétique de dégradation de premier ordre apparent sur la gamme de concentration 50-800 ppb et ont des vitesses de dégradation proches. Au contraire, la dégradation du trichloréthylène suit un profil sigmoïde, sur la même gamme de concentration. Il en résulte que la dégradation totale du trichloréthylène est cinq à dix fois plus courte que celles du toluène et du décane. L'explication la plus probable est que le trichloréthylène est dégradé à la fois par des radicaux HO[•] et des radicaux Cl[•] alors que les deux autres composés sont dégradés uniquement par les radicaux HO[•]. Les radicaux Cl[•] pourraient donc apporter une amélioration de l'efficacité de la dégradation de certains composés. Cependant, en mélange, la dégradation du trichloréthylène est beaucoup plus lente qu'en monocomposé et celles du toluène et du décane ne sont pas améliorées par la présence du trichloréthylène et donc des radicaux Cl[•]. Une quantité élevée de ces radicaux Cl[•] serait nécessaire pour que ceux-ci aient un effet positif sur la dégradation des COV. D'autre part, l'humidité n'a pas d'effet significatif sur les vitesses de dégradation du toluène et du décane. En revanche, la vitesse de dégradation du trichloréthylène est divisée par 1,5 en air humide (RH = 50 %) par rapport à l'air sec (RH = 0 %), que ce soit en monocomposé ou en mélange. L'eau adsorbée pourrait donc engendrer une diminution de la vitesse de dégradation de certains composés.

(ii) L'ensemble des intermédiaires réactionnels identifiés en phase gazeuse se forment dès le début de la dégradation des composés modèles. En revanche, les intermédiaires qui se forment en premier dans les mécanismes réactionnels, les intermédiaires primaires disparaissent avant les intermédiaires qui se forment à la fin du mécanisme réactionnel, c'est-

à-dire les intermédiaires secondaires. De même, ces intermédiaires secondaires sont les plus concentrés ; pour le décane et le toluène, il s'agit du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde alors que, pour le trichloréthylène, il s'agit du phosgène. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde peuvent néanmoins être éliminés si le temps de séjour est suffisant. En revanche, le phosgène ne disparaît pas, même après une longue période d'irradiation. En mélangeant les COV modèles, il s'avère que l'élimination des intermédiaires réactionnels est retardée et que les quantités d'intermédiaires générées en phase gazeuse sont augmentées, probablement en raison d'une compétition d'adsorption sur le matériau photocatalytique. De plus, des réactions entre les intermédiaires réactionnels de chaque COV modèle ont été mises en évidence, avec l'identification du chlorobenzène et de la 1,1-dichloroacétone. Ces intermédiaires sont néanmoins minoritaires par rapport à ceux retrouvés en monocomposés.

(iii) La mesure de CO_2 a permis de dresser des bilans carbones des réactions photocatalytiques et montre que les taux de minéralisation ne dépassent pas 86 %, bien que les COV modèles soient totalement éliminés. Des intermédiaires réactionnels restent donc probablement adsorbés à la surface du photocatalyseur. Cependant, la présence de vapeur d'eau permet d'augmenter fortement les taux de minéralisation du toluène et du décane, alors qu'elle diminue leur vitesse de dégradation. Elle permet également d'éviter la production d'acide chlorhydrique au cours de la dégradation du trichloréthylène. L'humidité serait donc un élément important pour le procédé photocatalytique.

(iv) CO est le second composé minéral à avoir été détecté. Il apparaît qu'il peut être éliminé en présence du trichloréthylène mais qu'à partir du toluène ou du décane, il constitue un produit de minéralisation non dégradable, au même titre que CO_2 . La formation de CO pourrait donc être évitée par la présence dans l'air traité de trichloréthylène ou probablement d'autres composés chlorés.

L'approche génie des procédés par l'étude en réacteur dynamique multi-pass, en relation avec l'approche cinétique en réacteur statique, montre que :

(i) La dégradation du décane et du toluène sont dix fois plus rapides en réacteur dynamique qu'en réacteur statique, alors que celle du trichloréthylène est cinq fois plus lente. Les caractéristiques du réacteur (composition du média photocatalytique, mode de transfert sur le média photocatalytique, temps de résidence sur le média photocatalytique) peuvent donc avoir des effets sur les vitesses d'élimination des COV initiaux différents selon la nature des composés. Le temps de résidence sur le média photocatalytique serait notamment crucial pour la dégradation de certains composés volatils tels que le trichloréthylène.

(ii) La diversité des intermédiaires réactionnels est semblable dans les deux réacteurs. Cependant, dans le réacteur dynamique multi-pass, la concentration du formaldéhyde est divisée par deux et l'élimination des intermédiaires est plus rapide. Là encore, le rôle des caractéristiques du réacteur tels que la composition du média et le mode de transfert sur le média photocatalytique sur l'efficacité du traitement photocatalytique est démontré.

(iii) Comme en réacteur statique, l'élimination des intermédiaires réactionnels est inhibée par le mélange des COV initiaux mais également lorsque le débit de l'air augmente. Ces paramètres sont donc cruciaux dans l'évaluation d'un système photocatalytique.

Pour conclure, cette étude montre que l'efficacité d'un système photocatalytique dépend grandement des éléments qui le constituent mais également de sa capacité à détruire plusieurs centaines de composés en même temps. Le recours à des systèmes de traitement multi-pass peut notamment apporter une dégradation des COV et des intermédiaires réactionnels supérieure. L'apport d'air extérieur dans les systèmes de traitement/renouvellement devrait donc être plutôt minimisé afin d'augmenter le nombre de passages de l'air de la pièce dans le système. De même, la maximisation du temps de résidence des composés sur le média semble un élément pouvant améliorer la dégradation de certains composés tels que le trichloréthylène. Pour cela, le débit d'air pourrait être diminué ou la largeur du média photocatalytique augmentée. La présence de vapeur d'eau paraît également importante pour augmenter le taux de minéralisation des composés et pour permettre une meilleure régénération du média photocatalytique. La présence de composés chlorés dans des proportions faibles peut également s'avérer utile pour l'élimination de CO.

En France, une norme sur les tests d'efficacité des systèmes de traitement photocatalytique de l'air intérieur a été publiée en 2009, pour la première fois. Les résultats de ce travail de thèse pourraient apporter des éléments pour l'évolution de telles normes sur les systèmes de traitement photocatalytique de l'air intérieur.

Suite à cette étude, il apparaît également que le recours à des concentrations typiques de l'air intérieur dans la recherche sur l'efficacité de la photocatalyse hétérogène est possible et nécessaire. Notre étude participe à cet effort de recherche. Cependant, des points restent à éclaircir :

- (i) L'efficacité d'un système photocatalytique face à des mélanges de COV plus complexes.
- (ii) L'efficacité d'un système photocatalytique lorsque l'alimentation en COV est continu, à l'image d'une pièce où des sources émettraient en continu des COV ou d'une pièce dans laquelle l'air serait renouvelé par de l'air extérieur.
- (iii) La désactivation du photocatalyseur en cas d'une alimentation continu en COV aromatiques.
- (iv) La recherche des intermédiaires réactionnels qui nous empêchent de compléter la plupart des bilans matières, qu'ils soient en phase gazeuse ou en phase adsorbée.
- (v) L'analyse du phosgène et des sous-produits du trichloréthylène en réacteur dynamique, par IRTF par exemple.
- (vi) L'utilisation de nos résultats dans la modélisation numérique de systèmes photocatalytiques et l'application dans des cas réels.

Valorisation du travail de thèse à travers articles et communications

ARTICLES DANS DES JOURNAUX A COMITE DE LECTURE

Debono O., Thévenet F., Héquet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Photocatalytic oxidation of decane: reaction intermediates investigation, comparison of ppm and ppb ranges (redaction in progress)

Debono O., Thévenet F., Héquet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Etude cinétique, à l'échelle de la ppb, des sous-produits formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène. Pollution Atmosphérique, 2011, 211, p. 308-312

Debono O., Thévenet F., Héquet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Toluene photocatalytic oxidation at ppb levels: kinetic investigation and carbon balance determination. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106 (3-4), p. 600-608

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES CONFERENCES A COMITE DE LECTURE

Debono O., Thévenet F., Héquet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Intermediates formation during toluene photocatalytic oxidation at ppb levels: comparison between batch and dynamic experiments, 16th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, San Diego, California, USA, November 7-10th 2011

Héquet V., Maudhuit A., Debono O., Raillard C., Thévenet F., Locoge N., Le Coq L., Methodology to Establish Kinetic Laws for Real Operating Conditions of Gas Phase Photocatalytic Processes, 16th International Conference on TiO₂ Photocatalysis : Fundamentals and Applications, San Diego, CA, USA, November 7-10th 2011

Debono O., Thévenet F., F. Batault, Héquet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., TCE photocatalytic oxidation at typical indoor air levels : by-products formation, mineralization and carbon balance, 2^{ème} Journées Européennes de la Photocatalyse, Bordeaux, France, September 29-30th 2011

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., By-products formed during trichloroethylene (TCE) photocatalytic oxidation at typical indoor air levels, Indoor Air 2011, Austin, Texas, USA, June 5-10th 2011

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Photocatalytic oxidation of VOCs in indoor air (ppb levels) : kinetic and by-product investigation, influence of VOC mixture, 15th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, San Diego, California, USA, November 15-18th 2010

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Photocatalytic oxydation of n-decane under typical indoor air conditions, Indo-French Seminar on Indoor Air Quality: Monitoring, Prediction Assesment and Cleaning, Nantes, France, May 31st - June 3rd 2010

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Photocatalytic oxidation of indoor VOCs at ppb levels: kinetics of by-products formation, 239th ACS National Meeting & Exposition, Division of Environmental Chemistry, Fate and Transport of Pollutants in the Built Environment, San Francisco, CA, USA, March 21-25th 2010

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Kinetic investigations of by-products formed during photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels, Healthy Buildings 2009, Syracuse, NY, USA, September 13-17th 2009

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Kinetic investigations of by-products formed during photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels, European Symposium on Photocatalysis 2009, Bordeaux, France, September 21-22th 2009

AUTRES COMMUNICATIONS

Thévenet F., Debono. O., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Kinetic investigations and reaction intermediates during photocatalytic degradation of decane at ppb levels, 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Seoul, South Korea, July 22-26th 2010 (poster)

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Kinetic investigations and reaction intermediates during photocatalytic degradation of decane at ppb levels, 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Prague, Czech Republic, June 13-16th 2010 (poster)

Debono. O., Thévenet F., Hequet V., Raillard C., Le Coq L., Locoge N., Etude cinétique, à l'échelle de la ppb, des sous-produits formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène, Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, Villeneuve d'Ascq, France, February 4-5th 2010 (poster)

Olivier Debono

Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur

Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds and monitor of their reaction intermediates: investigation of static and dynamic reactors at typical concentrations of indoor air

Résumé

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation utilisée pour l'élimination des Composés Organiques Volatils (COV). L'objectif est d'étudier la dégradation des COV initiaux et la production d'intermédiaires réactionnels lors de la mise en œuvre de ce procédé dans des conditions proches de l'air intérieur (concentration des COV en mélange). Trois COV modèles (toluène, décane, trichloréthylène) sont étudiés séparément puis en mélange dans un réacteur statique puis dans un réacteur dynamique multi-pass. Les résultats obtenus montrent que (i) l'efficacité de dégradation dépend de la nature et du nombre de COV à traiter, des caractéristiques du média photocatalytique et des conditions opératoires, (ii) les intermédiaires majoritaires et les plus persistants sont les aldéhydes légers, (iii) l'élimination des aldéhydes est inhibée lorsque les COV initiaux sont en mélange, (iv) l'augmentation du temps de résidence sur le matériau photocatalytique permet une élimination plus rapide des COV initiaux et des sous-produits.

Mots clés

Photocatalyse, Traitement de l'Air Intérieur, Composés Organiques Volatils, Ppb, Intermédiaires Réactionnels

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a technique of oxidation used for the removal of Volatile Organic Compounds (VOCs). Aim is to study the degradation of initial VOCs and the production of reaction intermediates during this process in conditions close to the indoor air (VOC concentration in mixture). Three model VOCs (toluene, decane, trichloroethylene) are studied separately and then in mixture in a static reactor and in a dynamic multi-pass reactor. The obtained results show that (i) the degradation efficiency depends on the nature and the number of VOCs, on the photocatalyst characteristics and on process conditions, (ii) the major and the most persistent intermediates are light aldehydes, (iii) the elimination of aldehydes is inhibited when the initial VOCs are in mixture, (iv) increasing the residence time on the photocatalyst provides a higher removal rate of initial VOCs and of by-products.

Key Words

Photocatalysis, Indoor Air Treatment, Volatile Organic Compounds, Ppb, reaction intermediates